

PCT

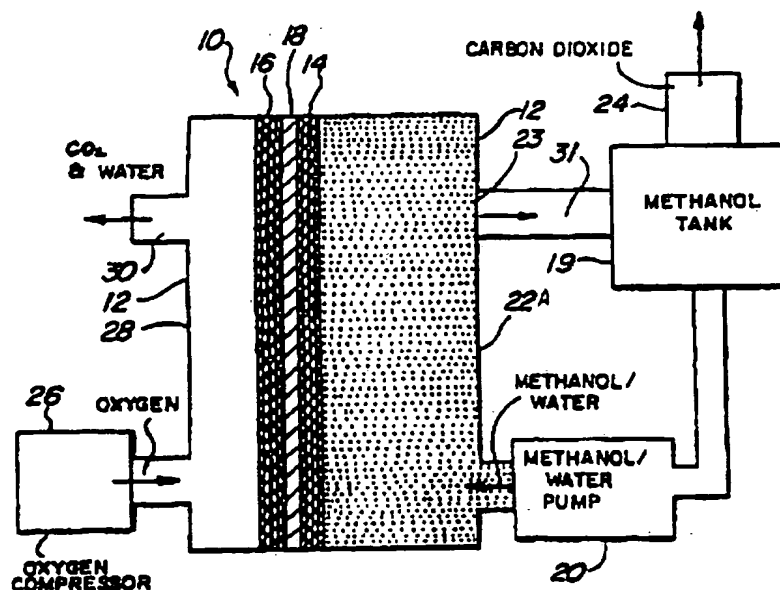
WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

|   |  |  |   |
|---|--|--|---|
| (51) International Patent Classification 6 :<br>H01M 4/92, 8/10   |  | A1   | (11) International Publication Number:<br>WO 97/21256           |
|   |  |  | (43) International Publication Date:<br>12 June 1997 (12.06.97) |
| (21) International Application Number:<br>PCT/US96/19731  |  | (74) Agent: HARRIS, Scott, C.; Fish & Richardson P.C., Suite 1400, 4225 Executive Square, La Jolla, CA 92037 (US).   |   |
| (22) International Filing Date:<br>9 December 1996 (09.12.96)   |  | (81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). |   |
| (30) Priority Data:<br>08/569,452 8 December 1995 (08.12.95) US   |  |  |   |
| (71) Applicant (for all designated States except US): CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY [US/US]; 1201 East California Boulevard, Pasadena, CA 91125 (US).  |  |  |   |
| (72) Inventors; and<br>(75) Inventors/Applicants (for US only): SURAMPUDI, Subbarao [IN/US]; 1210 East Leadora Avenue, Glendora, CA 91741 (US). FRANK, Harvey, A. [US/US]; 5328 Newcastle Avenue #33, Encino, CA 91316 (US). NARAYANAN, Sekharipuram, R. [IN/US]; 212 East Wapello Street, Altadena, CA 91001 (US). CHUN, William [US/US]; 2206 Oros Street, Los Angeles, CA 90031 (US). JEFFRIES-NAKAMURA, Barbara [US/US]; 1420 Mirasol Drive, San Marino, CA 91108 (US). KINDLER, Andrew [US/US]; 616 Plymouth Road, San Marino, CA 91108 (US). HALPERT, Gerald [US/US]; 1000 East California Boulevard #304, Pasadena, CA 91106 (US). |  | Published<br>With international search report.<br>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.   |   |

(54) Title: DIRECT METHANOL FEED FUEL CELL AND SYSTEM



(57) Abstract

Improvements to non-acid fuel methanol fuel cells (10) include new formulations for the materials used therein. The anode (14) includes platinum and rhenium uniformly mixed together. Other materials may be substituted for these metals. The cathode (16) is made of platinum particles, and is bonded to a side of the solid polymer electrolyte membrane (18). The backing material for the fuel electrode is treated to improve its characteristics. An extremely porous electrode made by sputtering is also disclosed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-510311

(43) 公表日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/92

H 0 1 M 4/92

4/88

4/88

H

8/06

8/06

A

8/10

8/10

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願平9-521493  
(86) (22) 出願日 平成8年(1996)12月9日  
(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)6月8日  
(86) 国際出願番号 PCT/US 96/19731  
(87) 国際公開番号 WO 97/21256  
(87) 国際公開日 平成9年(1997)6月12日  
(31) 優先権主張番号 08/569,452  
(32) 優先日 1995年12月8日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 カリフォルニア インスティテュート オ  
ブ テクノロジー  
アメリカ合衆国 91125 カリフォルニア  
州 パサデナ イーストカリフォルニア  
ルバード 1201  
(72) 発明者 スランプディ, スッパラオ  
アメリカ合衆国 91741 カリフォルニア  
州 グレンドラ イーストレオドラアベニ  
ュー 1210  
(74) 代理人 弁理士 長谷 照一 (外2名)

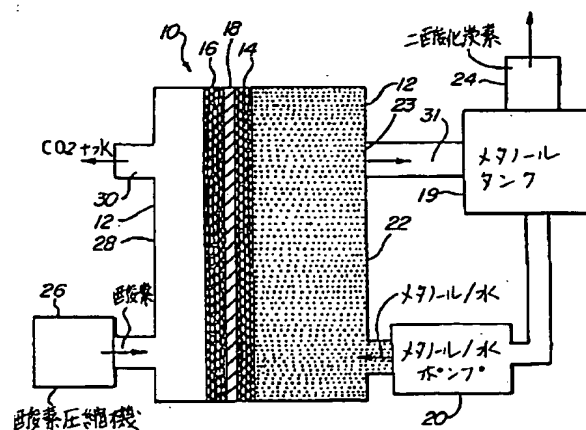
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接型メタノール供給式燃料電池およびそのシステム

(57) 【要約】

非酸性燃料のメタノール燃料電池(10)の改良で、そこに使用される材料についての新規な処方である。アノード(14)は、均一に混合された白金及びルテニウムを含んでいる。これらの金属を他の材料で置換してもよい。カソード(16)は、白金粒子でできており、固体ポリマーの電解質膜(18)の一方の面に接合されている。燃料用電極のバックリング材料は、その特性を改良するように処理される。スパッタリングによって形成される極めて多孔質な電極についても開示してある。

図 1



**【特許請求の範囲】****1. バッキングと、**

白金とルテニウムが均一に混合されかつランダムに間隔を空けられていて白金とルテニウムの別個の部位を有する白金ルテニウム二金属性粉末を含む触媒材料と

を備えてなる電気化学反応を行うタイプの燃料電池要素。

**2. 請求項 1 に記載の燃料電池要素において、**

前記触媒材料が、走査電子顕微鏡で全て灰色に見える程度に十分に均質であることを特徴とするもの。

**3. 白金、ルテニウム、及び白金とルテニウムの間の分離を維持する別の材料の溶液を形成する工程と、**

前記溶液を混合する工程と、

前記溶液を加熱する工程を少なくとも含む前記溶液を処理する工程と、

前記処理工程の後に、前記別の材料を除去するやり方でその溶液をさらに操作する工程と

を含んでなる燃料電池要素用の材料の形成方法。

**4. 請求項 3 に記載の方法において、**

前記別の材料が塩化物を含み、

前記追加の操作工程がその材料を洗浄する工程を含むことを特徴とする方法。

**5. 請求項 4 に記載の方法において、**

前記溶液を形成する工程が、塩酸溶液中で白金塩及びルテニウム塩のスラリーを形成する工程を含み、前記スラリーはクロロ白金酸ヘキサ水和物塩及びルテニウム塩  $K_2RuCl_5 \cdot H_2O$  を含んでおり、

さらに前記溶液を形成する工程が、均質な混合物を得るためにそのスラリーを攪拌する工程を含む

ことを特徴とする方法。

**6. 請求項 3 に記載の方法において、**

前記溶液を形成する工程が、さらに所定の pH を維持しつつ炭酸ナトリウムを添加する工程を含む

ことを特徴とする方法。

7. 請求項 3 に記載の方法であって、

さらに、少なくともある量のルテニウムをルテニウムに似た特性を持つ材料と置換する工程を含む

ことを特徴とする方法。

8. 請求項 7 に記載の方法において、

ルテニウムに似た特性を持つ前記材料が、イリジウム、チタン、オスミウム、クロム、及び／又はマンガンのうちの一つである

ことを特徴とする方法。

9. 請求項 3 に記載の方法であって、

さらに、少なくともある量の白金を白金に似た特性を持つ材料と置換する工程を含む

ことを特徴とする方法。

10. 請求項 9 に記載の方法において、

白金に似た特性を持つ前記材料が、パラジウム、タングステン、ロジウム、鉄、コバルト、及び／又はニッケルのうちの少なくとも一つである

ことを特徴とする方法。

11. バッキングと、

白金及びルテニウムに似た特性を持つ材料を含む触媒材料とを備えてなる電気化学反応を行うタイプの燃料電池要素。

12. 請求項 11 に記載の燃料電池要素において、

ルテニウムに似た特性を持つ前記材料が、イリジウム、チタン、オスミウム、クロム、及び／又はマンガンのうちの一つである

ことを特徴とするもの。

13. バッキングと、

白金に似た特性を持つ材料を含む触媒性材料と

を備えてなる電気化学反応を行うタイプの燃料電池要素。

14. 請求項13に記載の燃料電池要素において、

白金に似た特性を持つ前記材料が、パラジウム、タングステン、ロジウム、鉄、コバルト、及び／又はニッケルのうちの少なくとも

一つである

ことを特徴とするもの。

15. 内部に埋め込まれたテフロン粒子を有するバックング材料と、

前記バックング材料に被覆した触媒材料と

を備えてなる燃料電池用電極。

16. 請求項15に記載の燃料電池用電極において、

前記テフロン粒子が、前記バックング材料に撥水性を付与しつつ、触媒性材料がそこを通過してしみ出ることを阻止する効果のある量で添加されていることを特徴とするもの。

17. 請求項16に記載の燃料電池用電極において、

前記テフロン粒子が、バックング材料に対し所定の重量パーセントで含まれることを特徴とするもの。

18. バックング材料を得る工程と、

防水剤が前記バックング材料にしみ込む量を制限しつつそのバックング材料を防水剤で処理する工程とを含んでなり、

前記制限が材料に湿潤性は付与するが多孔性にはしないことに効果のある程度の量で前記材料を処理することを特徴とする燃料電池用電極の形成方法。

19. 請求項18に記載の方法において、

前記バックング材料がカーボンペーパーであり、また前記防水剤溶液がテフロンである

ことを特徴とする方法。

20. 請求項19に記載の方法において、

前記処理工程が、

テフロン溶液を形成する工程と、

カーボンペーパーの表面と最小限にしか接触させないでそのテフロン溶液に前記カーボンペーパーを浸漬する工程とを含むことを特徴とする方法。

21. 請求項20に記載の方法において、

前記浸漬する工程が、テフロン被覆したピンセットで前記カーボンペーパーを保持する工程を含むことを特徴とする方法。

22. 請求項19に記載の方法であって、

さらに、前記処理したカーボンペーパーのバックングを乾燥する工程を含むことを特徴とする方法。

23. 請求項18に記載の方法であって、

前記乾燥工程が、前記バックング材料を支持体を跨いで配置する工程を含むことを特徴とする方法。

24. 請求項23に記載の方法において、

前記支持体が、途中にキックを設けたテフロン被覆のワイヤーであることを特徴とする方法。

25. 請求項22に記載の方法であって、

さらに、前記乾燥したペーパーを評量する工程と、乾燥したペーパーの元の重さに比較してそのペーパーの重さが増加した量から十分な量のテフロンが添加されているかどうかを決定する工程を含むことを特徴とする方法。

26. 触媒材料を入手する工程と、

前記触媒材料をイオノマー及び撥水性材料と混合して混合触媒材料を形成する工程と、

前記混合材料を電極のバックング材料に付ける工程とを含んでなる燃料電池を形成する方法。

27. 請求項26に記載の方法において、

前記混合する工程が、まず触媒材料を撥水性材料と混合する工程と、次いでイオノマーを添加する工程とを含むことを特徴とする方法。

28. 請求項27に記載の方法において、

前記撥水性材料がテフロンであり、そして  
前記イオノマーが液状ナフィオンである

ことを特徴とする方法。

29. バッキングに第1触媒材料と第2材料の混合物をスパッタすることによって、前記第1材料と前記第2材料の合わさったスパッタ形成材料を形成する工程と、

前記第1材料を除去しない洗浄剤を用いて前記第2材料を洗浄除去することによって、その間に孔が形成された第1材料を残す工程とを含んでなる燃料電池用の多孔性電極を形成する方法。

30. 請求項29に記載の方法において、

前記第2材料がアルミニウム材料であり、

前記洗浄工程がKOHを用いて前記アルミニウム材料を除去するものであることを特徴とする方法。

31. 請求項30に記載の方法において、

前記第1材料が白金含有材料である

ことを特徴とする方法。

32. 表面に燃料電池用触媒材料を有するアノード電極と、

プロトン伝導性の固体電解質部材と、

適当な燃料電池用触媒を有するカソード電極を備えてなり、

それらの全部がその順で互いにプレス接合されて、前記電解質部材が前記アノードとカソード電極の間に存在する膜電極アセンブリ。

33. 請求項32に記載の膜電極アセンブリにおいて、

前記アノード、電解質及びカソードが全て湿潤性の材料であることを特徴とするもの。

34. 表面に適当な燃料電池用触媒を有するアノード電極と、プロトン伝導性の固体電解質部材と、表面に適当な燃料電池用触媒を有するカソード電極とを備えたスタックを形成する工程と、

これらの材料を結合して結合膜状電極アセンブリを形成するのに効果的である程度に前記スタックを加熱しプレスする工程とを含んでなる膜電極アセンブリの形成方法。

35. 請求項34に記載の方法において、

前記加熱しプレスする工程が、

まずプレス機械の部材間で前記スタックをプレスする第1プレス工程と、

次いで、前記第1プレス工程後からある時間後に、そのプレス工程によりスタックにかかった圧力を維持しながらそのスタックを加熱する工程と、

次いで、加圧下での前記加熱工程からある時間後に、圧力を維持しながらそのスタックを冷却する工程を含んでなる

ことを特徴とするも方法。

36. 請求項35に記載の方法において、

前記第1のプレス工程が1000～1500psiの間でその材料を加圧する工程を含み、また

前記加熱工程が140～150℃に温度を上昇させる工程を含むことを特徴とする方法。

37. 少なくともアノード及びカソード電極と、

燃料供給管と、

燃料を前記燃料供給管から前記アノード及びカソード電極の少なくとも一方に供給するように作動するフローフィールドエレメントとを備えてなり、

前記フローフィールドエレメントは、前記一方の電極に対して押しつけられており、そして複数のアイランド領域を有しており、各アイランド領域には上面と



側面を有する加圧表面があり、その加圧表面は前記一方の電極に対して押しつけられており、前記フローフィールド領域は前記側面を取り囲んでおり、そして前記フローフィールド領域は前記燃料供給管と連通しており、

前記燃料供給管は、ある方向に延びるフローフィールドに開口する少なくとも一つの開口部を有し、前記方向にフローフィールドに燃料を供給し、前記方向は側面の一つに燃料を直接供給するものである

ことを特徴とする燃料電池。

38. 請求項37に記載の燃料電池において、

前記アイランド領域は、長方形で、その長軸が前記方向に平行であり、そして前記燃料は、前記方向に垂直に延びる前記側面の一つに供給されることを特徴とするもの。

39. 請求項38に記載の燃料電池において、

前記燃料供給管は、複数のノズルを備えており、全部が前記方向に延びていて、そして全部が前記側面の一つに対して燃料を供給することを特徴とするもの。

40. 電極に対してフローフィールドエレメントを押しつける工程と、

前記フローフィールドを前記燃料供給管に連通する工程とを含んでなり、

前記フローフィールドエレメントは、複数のアイランド領域を備えており、そのそれぞれには上面と側面を有する加圧表面があり、その加圧表面上面は前記一つの電極に押しつけられ、前記フローフィールド領域が前記側面を取り囲んでおり、

前記フローフィールドと前記燃料供給管との連通により、前記フローフィールドエレメントの一つの前記側面に燃料を供給することを特徴とする加圧されることを必要とするタイプの電極に燃料を供給する方法。

**【発明の詳細な説明】****直接型メタノール供給式燃料電池およびそのシステム**

この出願は、1993年10月12日に出願された米国特許出願第08/135,007号の継続出願の、1995年6月7日に出願された米国特許出願第08/478,001号の一部継続出願である。

**発明の分野**

この発明は、酸性電解質またはリフォーマを用いずに作動するシステムのための、改良された直接供給式メタノール燃料電池に関する。

**背景及び概要**

ガソリン動力型の内燃機関で作動する輸送車両は、多くの環境問題の源となってきた。内燃機関から出る産物は、例えばスモッグや他の排気ガスに関連した問題を生じさせる。種々の汚染制御対策によって、ある種の望ましくない排気ガス成分が最小限にされている。しかしながら、燃焼のプロセスは、本質的に何らかの排気ガスを生成する。

しかしながら、たとえ排気ガスを全面的に環境に優しくできたとしても、ガソリンをベースとする内燃機関は非再生性の化石燃料に依然として頼っている。

多くのグループがこのエネルギー問題の適切な解決法を探ってきた。

一つの可能性のある解決法として、燃料電池が挙げられている。燃料電池は、再生可能な燃料材料からのエネルギーを用いて化学的に反応する。例えば、メタノールは、完全に再生可能な供給源である。また、燃料電池は、燃焼反応の代わりに、酸化／還元反応を利用する。この燃料電池の反応から得られる最終生成物は、典型的には、殆どが二酸化炭素と水である。

いくつかの従来メタノール燃料電池は、メタノールを燃料電池で用いられるH<sub>2</sub>ガスに変換するために「リフォーマ」を使用した。メタノール燃料電池は、強酸の電解質を使用した。この発明の発明者らは、最初に、酸性電解質を用いることなくメタノールから直接燃料電池を作動させる技術、いわゆる直接供給式燃料電池を提案した。この改良の主題事項は、我々の米国特許第\_\_\_\_\_号に記載されており、適切な理解のために必要な程度に、当該特許の開示事項をこ

の明細書に参照として援用する。これは我々発明者らの業績であるので、もちろん、この特許がこの発明に対する先行技術を構成する旨をここで承認するものではない。

この発明の主題は、そのような直接供給型燃料電池の更なる改良を説明するものである。この概念についての発明者らの更なる研究業績に基づいて、燃料電池の構造自体に対する種々の改良をここに記載する。これらの改良事項には、電極の作用を改善する電極の改良された調製が含まれている。

電極の作用には、メタノール生成の効率を高める改良触媒が含まれている。燃料電池は、高価な白金触媒を用いる。ここで提供する電極調製法は、白金触媒を用いる必要性を減少させたりなくしたりできる技術を定義するものである。

カソード電極を形成する技術もここに開示されている。これらの

技術は、非圧縮空気で使用するカソードの作用を最適にする。これによって、還元メカニズムに周囲温度や大気圧を許容できるようになり、燃料電池の効率をさらに改善できる。

また、電極形成の技術も説明し、それには膜の条件を整える技術も含まれている。特に好ましい膜電極アセンブリの形成も定義されている。

この発明は、また、液体燃料を触媒に供給するのを容易にするフローフィールドの設計も定義している。

この燃料電池システムは、結局、最終製品において使用される必要がある。この最終製品は、内燃機関であってもよいし、またはラジオのようなずっと簡単な電子機器であってもよい。電気で作動するいかなる製品も、これらの燃料電池から発生した電力に基づいて作動させることができる。この発明の発明者らは、この作動を改良するとともに、他の方法では起こる可能性のあるこれらの諸問題点を改善するある技術を見つけ出した。

この発明の技術は、また、全体システムの一部としてこの燃料電池を作動させる技術について説明することによって、「システム作動」をも可能にした。

これらのシステム技術には、メタノール濃度や他の重要なパラメータを測定するためのセンサが含まれる。この発明者らは、種々のパラメータを検出するため

の種々のセンサが必要であろうことを理解している。この発明者らは、市販のセンサを見つけることができなかった。この発明には、この燃料電池で用いる技術をセンサの形成のために変形する方法が記載されている。このセンサは、この燃料電池の技術を用いて高い信頼性を保って作動する。

もう一つの技術は、単極性電池の形成を定義している。

#### 図面の簡単な説明

この発明のこれらの及び他の面について、添付図面を参照して以下に詳細に説明する。

図1及び2は、この発明による基本的な燃料電池を示す。

図3は、テフロンをエンコードしたカーボンペーパーシートを乾燥するために用いる乾燥用ディッシュを示す。

図4は、この発明の基本的な白金スパッタ装置を示す。

図5は、この発明の第1実施態様に係る基本的なフローフィールド装置を示す。

図6は、図5のライン6-6に沿って切断した好ましいフローフィールドの断面図を示す。

図7は、この発明のバイプレート構造の第1実施態様を示す。

図8は、バイプレート構造の第2実施態様を示す。

図9は、直接型メタノールフィールド燃料電池のシステム作動を示す。

図10は、メタノールセンサで用いるために上述した燃料電池の概念をいかに改変したらよいかを示す。

図11は、この発明におけるメタノール濃度と電流との関係を示す。

図12は、この発明によるメタノール用の級に段階をつけたモレキュラーシーブの燃料電池を示す。

図13は、この発明の燃料電池の単極でのやり方についての第1の拡大された図を示す。

図14は、この単極でのやり方のパッケージ化を示す。

図15は、単極でのやり方の第2実施態様を示す拡大図である。

図16は、この単極でのやり方を作動システムにいかに組み立てるかを示す。

図17は、単極でのやり方のアセンブリの別の拡大レイアウトを示す。

#### 好ましい実施態様の説明

我々の上記で言及した特許に記載された液体供給システムは、アノード上に白金-ルテニウム触媒を、またカソード上に白金触媒を用いている。ペルフルオロスルホン膜、好ましくは DuPont のナフィオン (Nafion) 117が、ポリマー電解質膜として用いられる。

重要なことは、このシステムがいかなる酸性電解質もリフォーマも使用する必要なく、作動したことである。種々の材料の持つ種々の特性を変えて、この改良がなされた。

アノード電極をイオノマー添加剤を用いて親水性を高めることによって、アノード表面へのメタノール水溶液の接近性を改善できた。

アノードの親水性を高める別の方法は、超酸（「C8酸」）を含む電解質を用いることであつた。

例えば、トリメトキシメタン「TMM」のような別のメタノール誘導体燃料は、それらの分子サイズが大きいため、また他の特性のために、燃料の移動性 (crossover) が小さくなる。

図1は、ハウジング12、アノード14、カソード16および固体ポリマープロトン伝導性カチオン交換電解質膜18を有する液体供給有機燃料電池10を示す。以下に一層詳細に説明するように、アノード14、カソード16および固体ポリマー電解質膜18は、好ましくは単一の多層複合構造体であり、ここでは膜電極アセンブリと称する。ポンプ20が、有機燃料と水の溶液をハウジング12

のアノード室22内にポンプ輸送するために設けられている。その有機燃料と水の混合物は、出口ポート23から取り出して、図2を参照して以下に説明する、メタノールタンク19を有する再循環システムを通じて再循環される。アノード室で生成した二酸化炭素は、タンク19内のポート24を通じて放出される。酸素または空気の圧縮器26が、ハウジング12内のカソード室28の中に酸素または空気を供給するために設けられている。以下に説明する図2は、再循環シス

テムを含む個々の燃料電池のスタックを組み込んだ燃料電池システムを示す。図 1 の燃料電池の以下の詳細な説明は、アノード 14、カソード 16 および膜 18 の構造と機能を主に中心として行う。

使用に先だって、アノード室 22 は有機燃料と水の混合物で満たし、そしてカソード室 28 は空気と酸素で満たす。作動中は、有機燃料はアノード 14 を通過して循環され、一方、酸素または空気はカソード室 28 内にポンプ輸送されカソード 16 を通過して循環される。電気負荷（図示せず）がアノード 14 とカソード 16 の間に接続されると、有機燃料の電気酸化がアノード 14 で起こり、かつ酸素の電気還元がカソード 16 で起こる。アノードとカソードでこのような異なる反応が起こることにより、これら 2 電極間に電圧差が生じる。アノード 14 で電気酸化で生成した電子が外部負荷（図示せず）を通して伝導されて、最後にカソード 16 で捕捉される。アノード 14 で生成した水素イオンつまりプロトンは、膜電解質 18 を直接横切ってカソード 16 に輸送される。したがって、電流の流れは、電池を通過するイオンの流れと外部負荷を通過する電子によって維持される。

上記のように、アノード 14、カソード 16 および膜 18 は、一

つの複合層構造体を形成している。好ましい実施態様では、膜 18 はペルフルオロ化プロトン交換膜材料のナフィオン（商標）で形成される。ナフィオン（商標）は、テトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルエーテルスルホン酸のコポリマーである。他の膜材料も使用できる。例えば、改変ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー、ポリ炭化水素スルホン酸および 2 種以上のプロトン交換膜の複合体の膜が使用できる。

アノード 14 は、白金ルテニウム合金の粒子から、微細金属粉末つまり「非担持構造」としてか、または大表面積の炭素上に分散させつまり「担持構造」で、形成される。大表面積の炭素は、米国の Cabot Inc. 社が提供する Vulcan XC-72A のような材料でもよい。電気触媒の粒子との電氣的接続を行うために、炭素繊維シートのバックング（図示せず）を使用する。市販の Toray（商標）ペーパーが電極バックングシートとして使用される。Toray

y (商標) ペーパーのバックリング上の担持構造の合金電気触媒が米国マサチューセッツ州フラミンガム所在の E-Tek, Inc. 社から入手できる。あるいは、非担持構造の電気触媒と担持構造の電気触媒の何れも、テフロン (商標) 結合剤で結合し Toray (商標) ペーパーバックリング上に散布する化学的方法でアノードを製造することができる。電気触媒電極を効率的に時間をかけずに製造する方法を、以下に詳細に説明する。

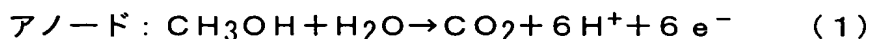
第二の金属がスズ、イリジウム、オスミウムまたはレニウムである白金ベースの合金を、白金ルテニウムの代わりに使用できる。一般に、合金の選択は、燃料電池に使用される燃料に依存して行われる。メタノールを電気酸化するには、白金ルテニウムが好ましい。白金ルテニウムの場合、電気触媒層中に添加する合金粒子の量は、

0.5 ~ 4.0 mg/cm<sup>2</sup> の範囲が好ましい。添加レベルは、低いより高い方がより効率的な電気酸化が実現される。

カソード 16 は、ガス拡散電極であり、白金粒子が膜 18 の一方の面に結合されている。カソード 16 は、膜 18 のアノード 14 とは反対側の面に結合された非担持構造または担持構造の白金で形成することが好ましい。米国の Johnson Matthey Inc. 社から入手できる非担持構造の白金黒 (燃料電池グレード) または米国の E-Tek Inc. 社から入手できる担持構造の白金材料がカソード用に適している。アノードの場合のように、カソード用の金属粒子を炭素のバックリング材料上に載せることが好ましい。電気触媒粒子を炭素バックリング上に負荷する量は、好ましくは、0.5 ~ 4.0 mg/cm<sup>2</sup> の範囲である。電気触媒合金と炭素繊維のバックリングは、10 ~ 50 重量% のテフロン (商標) を含有し、三相界面を生成しかつ酸素の電気還元によって生成した水を効率的に除去するのに必要な疎水性を与えている。

作動中は、濃度範囲が 0.5 ~ 3.0 モル/リットルの燃料及び水の混合物 (酸性の電解質もアルカリ性の電解質も含有していない) を、アノード室 22 内のアノード 14 を通過させて循環させる。好ましくは、10 ~ 500 mL/分の範囲の流速が使用される。燃料と水の混合物がアノード 14 を通過して循環すると

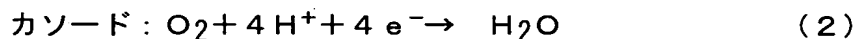
き、例示的なメタノール電池の場合、下記の電気化学反応が起こり、電子を放出する。



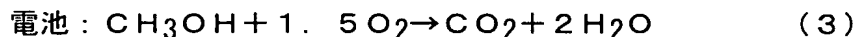
上記反応で生成した二酸化炭素は、燃料と水の溶液とともに出口 2 3 を通して取り出され、気液分離器でその溶液から分離される

(図 2 を参照して以下に説明する)。燃料と水の溶液は、次いでポンプ 2 0 により電池内へ再循環される。

上記式 (1) で示す電気化学反応と同時に、電子を捕捉する、酸素の電気還元を行う他の電気化学反応がカソード 1 6 で起こり、下記式で表される。



式 (1) と (2) で表される個々の電極反応によって、例示的なメタノール燃料電池について、下記式で表される全体反応が行われる。



十分に高い濃度の燃料で、 $500\text{mA}/\text{cm}^2$  より高い電流密度を維持することが出来る。しかしながら、これらの濃度では、膜 1 8 を横切ってカソード 1 6 へ向かう燃料の移動速度 (crossover rate) が、その燃料電池の効率と電気的性能が有意に低下する程度にまで増大する。 $0.5\text{mol/L}$  より低い濃度では、電池の作動は  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  未満の電流密度に限定される。低い電流密度の場合には、低い流速が適用可能であることが見出された。高電流密度で作動させる場合は、電気化学反応によって生成する二酸化炭素を除くためはもとより、有機燃料のアノードへの輸送質量速度を増大するために、高い流速が必要である。また、低流速では、燃料が膜を通過してアノードからカソードへ移動するのが減少する。

好ましくは、酸素または空気は、 $10 \sim 30\text{psig}$  の範囲の圧力下でカソード 1 6 を通過して循環させる。外界圧力より高い圧力にすると、電気化学反応の場所への酸素の質量輸送が、特に高い電

流密度の場合、改善される。カソードにおいて電気化学反応で生成する水は、ポ



ート30を通して酸素の流れによってカソード室28から運び出される。

水に溶解している液体燃料は、アノードで電気酸化されるのに加えて、固体ポリマー電解質膜18を透過して、カソードの電気触媒の表面上で酸素と結合する。このプロセスは、メタノールを例に挙げて、式(3)で表される。この現象は、「燃料移動(fuel crossover)」と呼ばれる。燃料の移動によって、酸素電極の作動電位が低下して、その結果、有用な電気エネルギーを生成することなく燃料が消費される。一般に、燃料の移動は、効率を低下させるとともに性能を低下させかつ燃料電池内で熱を発生させる寄生反応である。

したがって、燃料の移動速度を最小にすることが望ましい。この移動速度は、固体電解質膜を通過する燃料の透過率に比例し、濃度が増大し温度が上昇するにつれて増大する。含水量が低い固体電解質膜を選ぶことによって、膜の液体燃料に対する透過率を低下させることができる。燃料に対する透過率を低下させると、移動速度が低下する。また、分子の大きさが大きい燃料は、分子の大きさが小さい燃料よりも、拡散係数が小さい。したがって、透過率は、分子の大きさが大きい燃料を選択することによって下げることができる。水溶性の燃料が望ましいとはいえ、溶解度が中位の燃料は低い透過率を呈する。高沸点の燃料は蒸発しないので、膜を通してのそれら燃料の輸送は液相で行われる。蒸気の透過率は液体より高いので、高沸点の燃料は一般に移動速度が低い。液体燃料の濃度は、移動速度を小さくするためにも下げることができる。疎水性部位と親水性部位が最適に分布しているアノード構造体は、液体燃料によって適度に濡れることで電気化学反応を維持することができ、かつ過剰量

の燃料が膜電解質に接近するのを防止する。したがって、アノードの構造を適当に選択すれば、高性能と望ましい低移動速度を得ることができる。

固体電解質膜は、6.0℃より高い温度では水が透過可能なので、かなりの量の水が透過と蒸発によって膜を横切って輸送される。固体電解質膜を通して輸送される水は、水回収システム内で凝縮されて、水タンク（この水回収システムとタンクについては、図2を参照して以下に詳細に説明する）に送られ、その水はアノード室22の中へ再循環させることができる。

アノード14で生成したプロトンおよびカソード16で生成した水は、プロトン伝導性固体電解質膜18によって二つの電極間を輸送される。膜18の高いプロトン伝導性を維持することは、有機／空気燃料電池を有効に作動させるのに重要である。電解質膜の含水量は、液体燃料と水の混合物と直接接触させることによって維持される。プロトン伝導性固体ポリマー電解質膜の厚みは、好ましくは、0.05～0.5mmの範囲とする。0.05mmより薄い膜を用いると、機械的強度が劣った膜電極アセンブリとなる可能性があり、一方0.5mmより厚い膜を用いると、液体燃料と水の溶液によってそのポリマーが膨潤して極端でかつ損傷を与える寸法変化をもたらすとともに、過剰の抵抗値を呈する可能性がある。電解質膜のイオン伝導率は、燃料電池が許容可能な内部抵抗を持つためには、 $10\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ より大きくなければならない。

上記のように、電解質膜は液体燃料に対する透過率が低くなければならない。ナフィオン（商標）膜がプロトン伝導性固体ポリマー電解質膜として有効であることが見出されたが、ナフィオン（商標）と特性が類似している、Aciplex（商標）（日本のAsahi

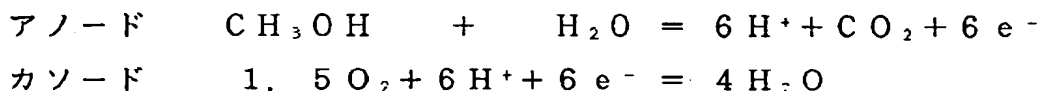
i Glass Co. 社製造）のようなペルフルオロ化スルホン酸ポリマー製の膜、および米国のDow Chemical Co. 社が製造しているポリマー膜、例えばXUS13204.10も利用できる。ポリエチレン及びポリプロピレンスルホン酸の膜、ポリスチレンスルホン酸の膜、および他のポリ炭化水素ベースのスルホン酸類の膜（例えば米国のRAI Corporation社が製造した膜）も、燃料電池の作動する温度と期間に応じて、使用することができる。酸当量が異なっているか、または化学組織が異なっている（例えば、酸性基またはポリマーの骨格が修飾されている）か、または水含量が異なっているか、または架橋の種類と程度が異なっている（例えば、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ などのような多価カチオンで架橋されている）かの2種以上のプロトン伝導性カチオン交換ポリマーからなる複合体の膜を用いて、低い燃料透過性を達成することができる。このような複合体の膜を製造して、高いイオン伝導率、液体燃料に対する低い透過性率および優れた電気化学的安定性を達成することができる。

以上の説明から理解されるように、電解質としてプロトン伝導性の固体高分子膜を用いることにより、遊離の可溶性酸または塩基の電解質を用いる必要なく、液体供給式直接酸化型有機燃料電池が得られる。唯一の電解質は、プロトン伝導性の固体高分子膜である。液体燃料と水の混合物の中には、遊離の形態の酸は存在しない。自由な酸が存在しないので、現用技術の酸ベースの有機物／空気燃料電池において起こりがちな電池部品の酸誘発による腐食が回避される。このことは、燃料電池および連係サブシステムのための材料選択に相当な柔軟性をもたらし、さらに、液体電解質として水酸化カリウムを含む燃料電池と違って、可溶性の炭酸塩が形成されないの

で、電池性能が低下しない。また、固体電解質膜の使用により、寄生短絡電流が回避される。

#### 更なる改良。

直接型メタノール／液体供給式燃料電池の反応は、次のとおりである。



この明細書には、この発明によって用いられる好ましい構造と材料を製造し形成する際の種々の改良が記述されている。

発明者らによって行われた種々の実験により、一つの特定の好ましい触媒材料は、白金ルテニウム（「Pt-Ru」）であることが確かめられた。これらの二つの金属を組み合わせる種々の製法が可能である。発明者らは、別個の白金粒子と別個のルテニウム粒子を有する二金属性の粉末の方が、白金ルテニウム合金よりも良い結果をもたらすことを見いだした。この発明によって用いられる好ましいPt-Ru材料は、大きな表面積を有しているため、この材料と燃料との間の接触を容易にする。白金もルテニウムも触媒反応で用いられるが、この発明者らは、白金ルテニウムの混成物が材料全体にわたって均一に混合されてランダムに間隔が空けられていることが重要であること、すなわちその材料が均質でなくて

はならないことを見つけたした。

この発明の第1番目の面は、異なる金属を組み合わせ、異なる

材料の特異個別の箇所を有する白金ルテニウム二金属性粉末を形成することである。粒子同士の間には何らかの結合が存在するが、この発明の技術は、結合の程度を最小限にすることを保証する。

好ましい材料を形成するプロセスをこの明細書に記載する。まず最初に、白金塩とルテニウム塩を塩酸に入れたスラリーを形成する。

塩酸にクロロ白金酸結晶を溶解することにより、クロロ白金酸ヘキサ水和物塩  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を生成させる。

ペンタクロロアクオルテニウム (III) のカリウム塩から、ルテニウム塩の  $\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を生成させる。

12.672グラムのクロロ白金酸結晶を、13.921グラムのペンタクロロアクオルテニウムのカリウム塩の結晶及び1モルの塩酸の600mlと混合する。酸と塩の混合物を15～30分間攪拌して、均質な混合物を得る。

次いで、この酸性スラリーに、毎分1ml当たり140グラムの炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) を20～30℃の間の温度で添加することにより、中和して沈澱させる。この間に、二酸化炭素がこの溶液から激しく放出されるであろう。炭酸ナトリウムは、このガスの放出が終わるまで添加し続ける。この時点で、その溶液は、茶黒色に変わる。発明者らは、これに約15分間かかることを見いだした。

この操作を行う間中、適当なpHに維持することが大切で、pHは、炭酸ナトリウムをゆっくりと加えることによって9.25付近で維持すべきである。

次いで、この「灰色の粉末状塊 (grey powdery mass)」を処理して、そのスラリーから水をエバポレートする。このエバポレートには1時間ないし2時間かかり、ついに、材料が乾燥して塊となった

黒いにかわ状の固形物が形成される。次に、この黒いにかわ状固形物を真空中で乾燥させるか、または窒素気流下、80℃～100℃で乾燥させる。塊状の灰色

の固体が得られる。この固体には、それでもまだなお塩化ナトリウムとともに溶液中に存在している材料が含まれている。

この灰色の粉末の化学的内容物には、水酸化ルテニウム= $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 、水酸化白金= $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 、及び「べとべとのもの (gunk)」すなわち塩化物、それに加えて過剰な  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  がある。

発明者らは、これらの余分な材料が白金とルテニウムの間の分離を維持すると推定している。これらの白金及びルテニウム材料のみで維持されていると、それらは焼結して結合してしまい、粒子の大きさが大きくなってしまう。粒子間の炭酸塩の緩衝剤が合着を防いでいる。

この塊状の固体材料は、次に、水素とアルゴンの雰囲気下で還元されて、塩から金属に変わる。この材料をガラスポートに移し変える。このポートを管状炉のガラス管の中心に配設する。7%の水素と93%のアルゴンからなる混合ガス中で、またはその代わりに水素／窒素の混合ガス中で、その材料を225℃付近で還元させる。このガスは、毎分50～200mlの流速でポートの上を流されるべきである。

このガス流は、その加熱雰囲気中で14時間維持し続ける。そして、水素を依然としてその粉末に流し続けたまま、その触媒粉末を40℃あたりにまで冷却させる。これにより、白金、ルテニウム、の粒子、それに加えて他の塩化物や炭酸塩からなる混合物が形成される。

得られた材料は、次に洗浄しなくてはならない。この材料は、数回の洗浄、例えば60℃で6回の洗浄を行う。それぞれの洗浄によ

って、ガラスポート内のサンプルを、60℃の脱イオン水を1リットル入れたビーカーに移す。

白金ルテニウムは、水に不溶である。したがって、洗浄しても白金ルテニウム材料に影響はなく、他の材料のみが除去される。それぞれの洗浄では、水溶液を15分間攪拌する工程が行われるため、可溶性の塩化物及び炭酸塩が溶解する。金属粒子の大きさはサブミクロンなので、それらは底に沈むことなく、代わりにコロイド状の混合物を形成する。

この溶液を40℃にまで冷却させる。この溶液を後程3000rpmで1時間、遠心分離する。遠心分離プロセスにより、澄んだ上澄み液が残る。この上澄みの液体を移し出して、黒い沈降物を1リットルの60℃の脱イオン水を入れたフラスコに移し変える。このさらなる洗浄により、いかなる溶解した塩化物も除去される。

この洗浄工程は、全部で6回繰り返す。水を攪拌してかつ遠心分離することが、塩化物を全体的に除去するために重要であることがわかった。これらの塩化物は、触媒作用にとって有害である。しかしながら、発明者らは、これらの塩化物が材料の合着を最小限に抑えるのに必要な結合剤ではあるが、後で除去されねばならないことを見出した。

最終的な遠心分離操作を行った後、その粉末をビーカーに移して60℃の真空オーブン中で3時間乾燥する。これに代えて、この材料を凍結乾燥してもよい。これによって、自由に流動できるサブミクロンサイズの活性な白金ルテニウム触媒が得られる。乾燥した材料がサブミクロンサイズであること、そのためそれらが容易に空気で運ばれることに注目することが重要である。安全を確保するために、サブミクロンマスクを装着しなくてはならない。

この活性な触媒粉末は、サブミクロンサイズの白金粒子及びルテニウム粒子の均質な混合物を含むことがわかった。また、 $\text{RuO}_2$ 、酸化ルテニウム、及びルテニウム合金の痕跡量の残渣も存在する。

この粉末は、この明細書に記載するように、アノード上で触媒として用いられる。

この転化法による最初の生成物である白金塩及びルテニウム塩は、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、イリジウム(Ir)及び／又はオスミウム(Os)で改変してもよい。これらの材料は、比較的少ないコストで燃料電池の性能を改善すべく使用することができる。

先行技術の粒子と比較すると、この処理を行った粒子は際だった利点を示す。先行技術の粒子は、5ミクロンの大きさの粒子である。これらの粒子には、二酸化ルテニウムが含まれていた。この発明の粒子を分析すると、ミクロンサイズの

粒子に至るまで均質な混合物であることを示す。走査型電子顕微鏡で見ると、明るい点も曇った点もなく、全ての材料は全体的に灰色に見える。このことは、混合プロセスによって全体的に均質な材料が形成されたことを示している。

このプロセスにより調製された材料は、アノード触媒材料と言われる。このアノード触媒をナフイオン溶液などと結合させてさらにプロセスを進めると、「インク (ink)」になる。この明細書に記載するように、これには白金金属とルテニウム金属の組み合わさったものが含まれている。発明者らは、白金のルテニウムに対する好ましい比率は、60/40と40/60の間であることを見つけている。最良の性能は、60%の白金と40%のルテニウムのときに得られると考えられる。性能は、触媒が100%の白金になると僅かに低下する。性能は、触媒が100%のルテニウムになると、急激

に低下する。

他の添加物をこの塩に添加することにより、特性を改善でき、またこの触媒材料を別のより安価な材料と置換することができる。発明者らは、この燃料電池を低価格の材料で形成すべきであると考えた。残念ながら、白金は非常に高価な材料である。今日の著述の限りでは、白金ルテニウムが触媒として最良の材料である。発明者らは、この触媒の白金の全てまたは一部分に対する置換物を使用することを研究してきた。この置換は、白金ルテニウム触媒が機能する要領に基づいている。

アノードで起こる反応は、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ である。発明者らは、白金ルテニウムがその触媒表面で材料を解離させる手助けをすることによりこの反応を触媒すると考えている。この材料は、電子を引き出して、それらを解離させる。この反応は、以下のように説明することができる。

メタノールは、炭素化合物である。炭素原子は、他の4つの原子と結合される。そのボンドのうちの3つは、水素原子に対してである。もう一つのボンドは、水酸基、すなわちOHに対してである。白金は、メタノールをその水素とのボンドから解離して、 $\text{M}=\text{C}-\text{OH}$  (Mは、Ptまたは他の金属サイトの触媒) +  $3\text{H}^+$ を形成する。ルテニウムは、水の分子(HOH)から水素を解離して、M-

OHを形成する。これらの表面にあるものは、次いで、 $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ として新たに組み合わされる。 $\text{H}^+$ （プロトン）は、アノードで生成し、そのアノードからカソードへと横切って、そこで還元される。これは、二機能性触媒と言われる。

この明細書に記載したような、メタノールと水を解離させる類似の機能を持つ如何なる材料でも、白金の代わりに使用することがで

きる。発明者らは、そのような数種の材料を研究した。彼らは、C-Hボンドを解離することのできる、パラジウム、タングステン、ロジウム、鉄、コバルト、及びニッケルなど、白金の代替物を見出した。モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、ニオブウム ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、及びロジウム ( $\text{Rh}$ ) も、H-OHを解離してM-OHにする性能があるようである。したがって、これらを組み合わせたものは、良好な触媒である。H-O-Hボンドを解離する好ましい触媒には、Ru、Ti、Os、Ir、Cr、及び／又はMnが挙げられる。

ルテニウムは、その全部または一部をルテニウムに似た材料で置換してもよい。発明者らは、イリジウムがルテニウムに似た多くの特性を有していることを見出した。したがって、この面での第1の実施態様では、白金、ルテニウム及びイリジウムを相対比で50-25-25で組み合わせたものを使用している。これは、塩  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を上記に記載した最初の材料に、50-25-25 (Pt-Ru-Ir) の組合せとするのに適した量で添加する。

また、この触媒は、より少ないルテニウムを使用して、実にうまく働くことが分かった。

何らかの利点を有することが分かった別の材料としては、チタン化合物を含む材料が挙げられる。如何なるチタンアルコキシドやチタンブトキシド、例えばチタンイソプロポキシドまたは  $\text{TiCl}_4$  をも元の混合物に添加することができる。これによって、白金-ルテニウム- $\text{TiO}_2$  の最終的な結合体が形成でき、それも50-25-25 (Pt-Ru- $\text{TiO}_2$ ) の組合せに形成されている。

白金-ルテニウム-オスミウムも使用することができる。オスミウムは、塩  $\text{H}_2\text{OsCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  として混合物に添加され、これに



よっても有利な特性がもたらされることが判明した。

どのように形成される場合でも、白金インクを形成するために使用されるこれらの材料は、アノードに付けられなければならない。この材料を付けるには、種々の技術を用いることができる。そこで、アノードの形成について以下に説明する。

#### カーボンペーパーの形成。

燃料の移動（クロスオーバー）は、この燃料電池において効率低下の原因である。この燃料電池における燃料移動は、メタノールがアノードで反応する代わりに、アノードを通り抜ける際に起こる。メタノールは、アノードを通り抜けて、膜電極アセンブリ、膜、そしてカソードを透過する。メタノールは、カソードと反応する可能性があり、そうすると燃料の効率を低下させる。

この発明の電極は、好ましくは、カーボンペーパーのベースを用いて形成する。開始材料は、ニューヨーク州ニューヨーク市サードアベニュー500所在のT o r a y 社から入手できるTGPH-090カーボンペーパーである。しかしながら、このペーパーは、まず初めに前処理を行って、その特性を改善する。この前処理には、約60%の固体のDuPont社の「テフロン30」懸濁液を使用する。

また、このペーパーは、バインダーと混合したこま切れのカーボンファイバーであってもよい。このファイバーは、ローラがけした後、バインダーを燃焼除去することによって、約75%の多孔度の最終材料を形成する。また、カーボンクロスペーパーを用いることも可能である。これは、この明細書に記載した技術により処理される。また、カーボンペーパークロスも用いることができる。これは、ここに記載した技術によって処理し、ガス拡散性／電流コレクタの

バックングを形成する。

好ましい処理をされたカーボンペーパーは、テフロン粒子が内部に埋め込まれたペーパーを含む。テフロン粒子間のスペースは、メタノールがそこを通り抜けることができないほど十分に小さいことが好ましい。例えば、TMMのような他のメタノール誘導体を用いる場合でさえも、より良好な特性が利用される。この

アノードアセンブリは、カーボンペーパーのベース上に形成する。このカーボンペーパーはテフロン化され、それはテフロンを加えて特性を改善することを意味する。発明者らは、ペーパーに添加するテフロンの量と最終的な特性との間に重要な兼ね合いがあることを見出した。

この明細書に記載するように、使用するテフロンの量を適当なバランスに維持することが重要である。

このペーパーは、テフロン化して撥水性を付与するとともに、白金インクの混合物がそのペーパーを通してしみ出ないようにする。

このペーパーは、湿潤性である必要があるが、多孔質でない必要がある。この微妙なバランスは、ペーパーを浸漬し加熱することによりもたらされる。発明者らは、ペーパーの湿潤性の程度とそのペーパーへの含浸量との間に兼ね合いが存在することを見出したので、そのことをここに説明する。

まず初めに、テフロン30のエマルジョンを希釈しなければならない。各17.1グラムごとの水に1グラムずつのテフロン30を添加する。1グラムのテフロン30の60重量%は、100ml当たり60グラムのテフロンに相当する。この材料を、例えばガラス皿のような適当な容器に注入する。カーボンペーパーは、その材料の中にしみ込むまで維持される。

浸漬操作は、一枚のカーボンペーパーを評量して、次いで約10

秒間、または明らかに濡れるまで、その溶液中にカーボンペーパーを浸す工程に対応する。カーボンペーパーを、出来る限りそのペーパーと接触しないようにしながら、ピンセットを用いて溶液から取り出す。しかしながら、テフロンの性質上、ピンセット自体がそのテフロンを引きつけ、液体の分布が不均一になる。この可能性を最小限にするために、テフロンコートされたピンセットが使用される。カーボンペーパーは、角を下に向けて保持されて、過剰の溶液を流出させる。

テフロンエマルジョンの表面張力特性により、その材料がもしガラス表面に横たえられたりすると、多くのテフロンが表面張力によって引き剥がされるであろう。そうしないで、ペーパー乾燥アセンブリを図3に示されたように形成する。複数のテフロン被覆を施したワイヤー202がディッシュ200のような皿の

上に張られている。この張設したワイヤーは、2セットの直交して延びる支持体202及び204を形成する。テフロン溶液で処理されたばかりのカーボンペーパーをこれらの支持体を跨いで保持する。

理想的には、これらのワイヤーは、直径が0.43インチのテフロン被覆したワイヤーである。これらの寸法は微妙ではないが、ペーパーと接触する面積が小さければ、ワイヤー上の懸濁液の分布をより均一にすることができる。ワイヤーにはキंक206が形成されており、カーボンペーパーがワイヤーにその長さ方向の全長に沿って接触しないようにし、それによって接触面積をさらに小さくしている。

図3に示されたペーパー乾燥アセンブリは、次いで70℃のオーブンの中へ1時間入れられる。処理を行ったカーボンペーパーは、乾燥後にディッシュから取り外し、ガラス容器の中へ入れる。続い

て、これらを360℃のオーブン炉内で1時間焼結する。適切に処理されたペーパーは、この処理工程を経て5%重量が増加している。さらに一般的に言うと、重量の増加が3~20%の間であれば、許容できる。このペーパーは、十分な吸収がなされたかどうか、及び／又はさらにペーパーの処理を行う必要があるかどうかを決めるために評量する。

この基板+触媒層が最終的な電極を形成する。

層を含む触媒を付ける好ましい技術を二つここに説明する。すなわち、直接塗布法とスパッタ蒸着法である。両方法とも、上記に形成の仕方を説明した特殊なカーボンペーパー材料を用いてもよいし、また何ら特別な処理を施さないで用いるカーボンペーパーを含む他のカーボンペーパーを用いてもよい。この発明の直接塗布法は、上記に説明した白金ルテニウム材料と各種材料を混合したり、あるいは他の何らかの配合剤、より一般的には触媒材料と各種材料を混合したりする。この触媒材料は、特性を改善する追加の材料とともに処理される。

白金ルテニウム粉末は、イオノマーと混合し、そして撥水剤と混合する。好ましい材料には、ペルフルオロスルホン酸（ナフィオン）とテフロンの子の溶液が挙げられる。ナフィオン溶液100mlにつき、5グラムの白金ルテ

ニウム粉末を添加する。

適当に希釈した 60 重量% のテフロン固体の DuPont 社の T-30 混合物を添加する。続いて、これらのテフロンのミクロ粒子を混合する。好ましくは、4 グラムの脱イオン水に 1 グラムのテフロン 30 の濃縮液を入れた 12 重量パーセントの固体を含む希釈テフロン 30 懸濁液を調合する。上記の 12 重量% のテフロン溶液 350 mg に、300 mg の脱イオン水を添加する。この溶液に 14

4 mg の白金ルテニウムを混合する。得られた混合物を、次いで「音波処理」として従来技術で公知の超音波混合技術を用いて混合する。超音波混合は、好ましくは、約 1/4 インチの深さまで水を満たした超音波浴内で行う。この混合物は、約 4 分間「超音波処理」される。

上述したように、テフロンをまず白金ルテニウムと混合して、約 15 重量% のテフロンを調製しなくてはならない点が重要である。この混合物を作った後でしか、ナフィオンを添加することができない。発明者らは、もしナフィオンが最初に添加されると、それが白金とルテニウムの粒子を取り囲んでしまう可能性があることを見出した。したがって、この操作の順序は微妙で、重要である。この時点で、5 重量% のナフィオン 0.72 グラムを広口ビンに入れ、もう一度音波処理を 4 分間行う。より一般的に言うと、被覆する電極の 1 平方センチメートル当たり、おおよそ 1 mg のナフィオンを添加する必要がある。上述のナフィオンの量もまた、例えば溶液を僅か 652 ml だけ添加することによって変更することができる。

この処理を行うと、スラリー状の黒色の材料が生成する。次に、このスラリー状の黒色材料を、カーボンペーパーに塗布する。塗布法は、多くの方法のうちのいずれの一つで行ってもよい。最も簡単な形態は、異なる方向にストロークを変えながら、カーボンペーパーバックキング上にその材料を塗ることである。これを塗布するためには、ラクダの毛の小さなブラシが用いられる。材料の上述した好ましい量は、5 重量% のテフロン化カーボンペーパーの 2 インチ × 2 インチ片の片面に対する十分な量の触媒を形成するための量である。したがって、塗布は、

全ての触媒を使ってしまいうまで続ける。

材料が被覆と被覆の間で半乾燥状態となるように、被覆と被覆の

間で2分～5分の乾燥時間を設けるべきであり、また各被覆は異なる方向に塗布されるべきである。アノードは、その後、約30分間乾燥する必要がある。その30分の経過後、そのアノードを直ちに「プレス加工」しなくてはならない。このプレス加工の操作については、この明細書に説明されている。

得られた構造体は、ガス及び液体を拡散させるのに用いられる多孔性炭素基板であり、それは1平方センチあたり4回の触媒材料で被覆されている。

この材料を付着させる代替技術は、バックキング上にその材料をスパッタすることである。

我々は、ここに、アノードを形成する方法について説明してきた。次に、好ましいプロトン伝導性の膜（ナフィオン）を形成する工程が関与する技術について、そして次いで、カソードを形成する技術について説明する。

プロトン伝導性膜 — ここに記載した好ましい材料は、ナフィオン117である。しかしながら、他の材料もプロトン伝導性膜を形成するために用いることができる。例えば、他のペルフルオロスルホン酸材料を利用することが可能である。カルボン酸基を持つ異なる諸材料もこの目的で用いられる可能性があるとは仮定できる。

好ましい実施態様は、DuPont社から入手できるナフィオン117を用いて始まる。この材料を、まず、適当な大きさに切断する。適当な大きさにすることが重要であり、それはその大きさによって最終材料の条件が違って来るためである。まず初めに、ナフィオンを過酸化水素溶液中で煮沸する。5%の過酸化水素溶液を手に入れて、この膜をこの溶液中で80～90℃で1時間ボイルする。これによって、酸化可能な有機不純物が除去される。

この過酸化物による煮沸工程を行った後、その膜を脱イオン水中で100℃近くで30分間煮沸する。その前に膜に吸収されていた過酸化水素が、他の水溶性有機材料とともに取り除かれる。

このように処理が施された膜を、次に硫酸溶液中で煮沸する。1モルの硫酸溶液を、市販の18モルの濃縮されたACSグレードの硫酸を希釈することによって調製する。ACSグレードの酸は、50ppmより少ない量の金属不純物しか含んでいないものである。この膜を1モルの硫酸中で約100℃で煮沸することによって、その膜をより完全にプロトン伝導性に変換できる。

処理された材料を、次に脱イオン水中で90～100℃で30分間煮沸する。その水を捨て、この煮沸工程をさらに3回繰り返して膜の純度を上げる。

これらの洗浄工程を行った後では、その膜には硫酸が存在せず、完全に「プロトン性の」形態になる。その膜は、さらなる処理を行う用意ができるまで、密封された容器内で脱イオン水に入れて保存する。

カソード構成。 カソードは、まずカソード用触媒インクを調製することによって構成する。カソード用触媒インクは、好ましくは、純粋な白金であるが、他のインクも用いることができるし、またこの明細書に記載したように他の諸材料をインクに混合してもよい。250mgの白金触媒を、37-1/2mgのテフロンを含む0.5グラムの水と混合する。この混合物を5分間音波処理し、5%のナフィオン溶液と合わせる。得られた混合物を再度5分間音波処理して、均一な分散剤を得る。これによって、2×2インチのカーボンペーパー片を被覆するのに十分な材料を形成する。未処理のToryカーボンペーパーを、テフロン含有なしで用いることができ

る。しかしながら、好ましくは、この材料は、上述したようにテフロン化する。次いで、5%のテフロンを含浸したペーパーを形成する工程が続く。続いて、そのペーパーを300℃で1時間加熱して、テフロン粒子を焼結する。その後で、触媒インクをそのペーパーに上述したとおりに塗布することにより、4mg/cm<sup>2</sup>/gのPTでその材料を被覆する。このペーパーのテフロン含有量は、3～20%の間で変わってもよいが、5%が好ましい。

#### スパッタリング

カソードを形成する代替技術では、スパッタ形成した白金電極が形成される。このスパッタ形成した白金電極は、平面状の空気電極として用いる場合に際だっ

た利点を備えていることが判明した。スパッタリング形成の白金電極を製造する工程は、この明細書に記載されている。

カソード電極は、 $O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \text{水}$ という反応を行う。この $O_2$ は、白金電極の周辺のガス（気体）から受け取られ、これに対して電子とプロトンは、膜を介して受け取られる。カソード電極を形成するためのこの代替技術は、燃料電池用のグレードの白金を用いて始まる。これは、Johnson-Matthey社などの多くのソースから購入することができる。表面積1平方メートルあたり20～30グラムのこの白金を、0.1～1ミクロンの粒子の大きさでその電極に塗布する。

白金のソースは、固体ロッド状の材料である。この実施態様によれば、その材料を、上述したように形成した基板にスパッタする。白金粉末を、まずアルミニウム粉末と混合する。この混合は、例えば機械的な手段を用いて行ってもよいし、あるいはアノードインクを製造する際に行った上述したような塩組合せの技術を用いて行っ

てもよい。白金アルミニウム混合物は、半導体技術で既知のスパッタ法を用いてカーボンペーパー上にスパッタする。

白金は、図4に図示されたシステムを用いて以下のようにスパッタする。標準的な4インチのターゲット250には、カーボンペーパー電極252が保持されている。このターゲットは、モータ254によって10秒間で1回転するようになっている。ここで用いる好ましい技術によれば、第1のPt供給源からPtをスパッタし、Al供給源262からアルミニウムをスパッタする。200ボルト付近で、白金は0.23 ampsで、またアルミニウムは0.15 ampsでスパッタされる。二つの供給源は、向い合った異なる方向からターゲットへ向かって45°の角度で衝突する。

発明者らは、このスパッタリングにとって理想的な圧力は、20トルであるが、1～50トルの間の任意の圧力も利用できることを見出した。アルゴンの圧力は、約30ミリトルである。しかしながら、異なるサイズの粒子を形成するために異なるアルゴンの気圧を用いることができる。スパッタリングは、約8分間行

う。

好ましくは、スパッタリングを終えたあと、そのスパッタ形成したバックリングをエッチング溶液に浸漬することによってエッチングを行い、続いて洗浄溶液に浸漬する。

スパッタ形成した電極は、バックリング上のAl粒子とPt粒子の混合物である。電極を水酸化カリウム(KOH)で洗浄することによって、アルミニウム粒子を除去する。これによって、非常に多孔質の白金が付着したカーボンペーパーバックリングが形成される。アルミニウムが形成されたそれぞれの領域は除去され、その位置に穴の開いた空間が残る。発明者らは、Pt-Al材料の被覆が厚いと、その触媒の幾分下方の領域からAlが洗い流されるのが阻害される

ことを見出した。この発明は、薄い被覆(コーティング)を使用し、好ましくは、それは0.1ミクロンまたはそれより薄い被膜であって、材料密度が0.2mg毎cm<sup>2</sup>と0.5mg毎cm<sup>2</sup>の間である。

このプロセスにけるこの現時点で、アノード、膜、及びカソードができた。これらの材料が、膜電極アセンブリ(「MEA」)に組み立てられる。

#### MEAの形成

電極及び膜を、CP級の5ミル厚、12インチ×12インチのチタンホイル上にまず配置、すなわちスタックし(積み重ね)た。発明者らは、膜から出て来る如何なる酸成分もホイルに浸透しないように、チタンホイルを用いている。

まず、アノード電極をそのホイル上に置く。プロトン伝導性膜は、所望の膜の特性を維持すべく、濡らして保存されていたものである。このプロトン伝導性膜は、まずぬぐって乾燥し、サイズの大きい粒子を除去する。それから、その膜を直接アノード上に置く。カソードをその膜の上に置く。もう一つのチタンホイルをそのカソードを覆って配設する。

二枚のチタンホイルの端部を一緒にクリップで止めて、材料の層を所定の位置に保持する。アセンブリを間に挟んでプレスするためのチタンホイルと膜は、それぞれ約0.25インチの厚みの二枚のステンレス鋼プレートを含んでいる。

クリップで止めたチタンホイルアセンブリ内の膜と電極を、二枚のステンレス



鋼プレートの間に注意深く配設する。この二枚のプレートは、例えばアーバープレスのようなプレス装置のジョーの間に保持されている。そのプレス装置は、低温に、例えば室温に維持さ

れているべきである。

続いて、そのプレス装置を作動させて、1000から1500 psi の間の圧力、最適な圧力は1250 psi、を発生させる。その圧力は、10分間維持する。この10分間が経過した後で、加熱が開始される。加熱は、ゆっくりと約146度まで上昇させるが、140～150℃の温度範囲内のいずれの温度でも効果的であることが分かっている。ゆっくりと温度を上昇させるには、時間を25～30分かけるべきであって、加熱の最後の5分間は、温度を安定化させるための時間である。その温度は、約1分間146℃に留めておく。その時点で、加熱は中止するが、圧力は維持しておく。

続いて、圧力を1250 psi に維持したまま、そのプレス装置を循環水を用いて急速に冷却する。約15分が経過して、温度が45℃に達したら、その圧力を開放する。その後、結合された膜と電極を取り外して、脱イオン水中に保存する。

フローフィールド。 燃料電池は、反応が起こったり触媒作用が起きたりするように、燃料が適切に膜に供給されている場合にのみ、適切に作動する。この発明の膜電極アセンブリは、図5に示されているようなフローフィールドアセンブリを使用する。それぞれの膜電極アセンブリ（「MEA」）302は、バイプレートと端部プレートとを有する一対のフロー変更用プレート304及び312の間に挟まれている。燃料の流れは、それぞれのバイプレート／端部プレートとMEAとの間の各空間303に確立する。バイプレート／端部プレートとMEAが集まって「スタック」を形成する。バイプレートは、対向して面している両表面に液体のフローのための構成を備えている。このスタックの端部のフロープレートは、バイプレートではなく、端部プレート312である。端部プレートは、

片側面にのみチャンバーを有している。バイプレート304には、複数のセパレ

一タ 306 と複数のチャンバー形成領域 308 が設けられている。セパレータ 306 は、膜電極アセンブリ 302 に対して押しつける機能を有している。セパレータ 306 の端面は、実質的に平面状の表面であり、それは MEA 302 の表面と接触する。

バイプレートは、膜電極アセンブリ 302、310 の全てを互いに直列に結合するように導電性材料で形成されている。

上述したような膜電極アセンブリ 302 は、アノード、膜、及びカソードを備えている。それぞれの膜電極アセンブリのアノード側 312 は、空間 314 で水性メタノールの供給源と接触している。それぞれの膜電極アセンブリのカソード側は、前記で説明した反応を行うためのガス状物質を提供する酸化剤空気の供給源 316 と接触している。この空気は、単なる空気であってもよいし、酸素であってもよい。

これらの生材料のフローは、電極に燃料を適切に供給し続けるために必要である。また、安定したフローを維持することもまた、望ましい。

この発明のスタック設計の一例は、図 6 に示されたシステムを利用している。燃料は、燃料供給チャンバー 602 から供給され、それは、通常、加圧された燃料が入った高容量の部屋である。狭いノズルのような部分 604 は、それに沿って大きく圧力を低下させる。この細い管での圧力の低下は、供給路に沿った如何なる圧力低下よりもずっと大きい。これによって、電池内及び電池間でのフローを平準化する。

加圧要素として作用する表面の総量と保持要素として作用する表面の総量との間で、注意深く兼ね合いのバランスをとらなくてはな

らない。

いろいろな理由により、両面から膜電極アセンブリ 202 に対して一様な圧力をかけることが望ましい。しかしながら、加圧表面 306 が膜に対して押しているところでは、膜電極アセンブリ 302 はメタノールと直接接触することはできない。そのかわり、そこは表面 315 によって押されている。したがって、MEA 302 の表面のその部分は反応しない。この発明による種々の設計のものが、

さまざまな機能を持っていて、フローを改善したり、信頼性の面でのいくつかの特性を改善する。

それぞれのノズル 606 の幅は狭い。各ノズル 606 の出口 605 は、加圧表面 306 に対応する領域 608 を加圧する一つのアイランドに面している。ノズル 606 から供給される燃料は、アイランド 608 の界面 610 に直接供給される。図 6 に示したアイランドは長方形である。界面 610 は、この長方形のアイランドの狭い方の側面である。このアイランドの広い方の側面は、フローに対して平行である。全ての入力流は、アイランドの表面の一つに直接向かう。

発明者らは、この好ましい狭いレイアウトにより、アイランド 608 の領域に乱流が形成されることを見出した。乱流は、チャンバー内の燃料を攪拌し、このシステムを通るフローをより安定化させる。この乱流は、各アイランド間のフローを容易にもする。出力フローは、最終的に出力ノズル 612 によって受け入れられて、出力管 614 に導かれる。出力ノズルは、アイランドの表面 620 に隣接して類似した形で配設され、これによってさらに乱流が形成される。

この実施態様によるアイランドは、境界の側 610 が 50 ミルで

あって、広い方の側が 150 ミルである。スタックの両端での圧力低下は、このスタックについて約 0.06 psi である。

この他の配置形状のバイプレートを用いることもできる。

バイプレート自体は、軽量で薄く、できる限りスタックの間隔を大きくできることが重要である。

グラファイトは機械加工するには難しく、比較的厚みがある。グラファイトの利点としては、液体や気体を通過しないことが挙げられる。

この発明によれば、数多くの別の溶液が用いられる。この発明の第 1 の変更は、図 7 に示したようなシステムを利用する。

境界層 702 は、高密で、導電性の液体や気体を通さない層である。これによって、材料を覆うバイプレートアセンブリを横切ることのできる燃料、気体又は液体の量を減少させる。しかしながら、稠密で多孔性の材料がクロス領域 700 として用いられている。多孔性であると、ある程度の量の材料をこの境界層を通

ってMEAにしみ込ませてしまう。

稠密で多孔性の材料は、例えばグラファイトよりもずっと機械加工のしやすい導電性のカーボンであってもよい。浸透は、境界材料によってせき止められるが、これによって液体や気体がバイプレート全体を横切るのを防止できる。

加圧部分が多孔性になっていると、加圧部分で加圧されている膜電極アセンブリのある程度の部分に液体や気体を到達させてしまう。したがって、メタノールがこれらの領域に浸透する可能性があり、別な状態で変換効率が減少してしまう。

中心のバインダー層704は、低密度（「LD」）の炭素である。LD炭素は、比較的取り扱いやすく、価格も安い。しかしながら、

LD炭素は全ての部分がグラファイトで覆われているため、その望ましくない特性は殆ど隠される。

バイプレートの形成で利用される第2番目の実施態様が図8に示されている。この第2番目の実施態様のバイプレートは、層状になったチタン-カーボン製の超薄型バイプレートである。我々は、任意の所望電圧に対して出来る限り薄くしたスタックを望むため、バイプレートは薄くなくてはならない。それぞれの膜電極アセンブリとバイプレートは、活性化されると電圧が発生するが、それを固有電圧（inherent voltage）と言う。固有電圧、及びこの装置の厚みは、この発明の装置の厚み1インチあたりで取り得る最大の電圧を決める。厚みに対する電圧に関する重要な要素は、バイプレートの厚みである。

図8にはこの発明の第2の実施態様のバイプレートが示されている。この材料は、その材料の最良の特性を組み合わせるバイプレートを形成するという層状化の思想を用いている。チタンカーバイドの境界層800は、チタン結合層802に接合している。チタン結合層802は、好ましくは、厚さが3ミルである。これらの二つの層は、一緒になって、バイプレートを横切ってプロトンが移動するのを阻止するとともに、適当な電気的結合性も確保している。このチタン材料は、分離材料804で被覆されていて、バイプレートを所定位置に保持する。したがって、ある程度の多孔性は、図7の実施態様におけるのと同様に可能である。

当然のことであるが、チタンは、同じような導電性と化学的安定性を持つ如何なる金属でも置換することができる。

この発明の発明者らは、普通に用いられているグラファイト材料が、競合する要求事項間での兼ね合いが生じるに違いないと認識し

ている。

作動効率を良くするには、燃料が、一枚のバイプレート的一方の側、例えばアノード側からその同じバイプレートのもう一方の側、すなわちカソードに面する中間層側に横切ってしみ込まないようにすることが必要である。バイプレートがかりに多孔性であったとすると、燃料材料は横切ってしみ込む可能性がある。しかしながら、バイプレートを通過できる液体はないため、加圧表面を持つバイプレートによって、例えば306によって加圧されている電極膜アセンブリの領域に達する液体がないことを意味している。したがって、これらの膜電極アセンブリにおいて加圧表面によって加圧されているこれらの部分では、効率的に電気的活性が発生しない。これによって、この電池全体の効率が悪くなる。

この発明のこれらの実施態様では、新しい種類の兼ね合い事項（一長一短の事項）が持ち上がる。膜電極アセンブリは、バイプレートの多孔性部分によって加圧される。この多孔性部分を用いたことで少なくとも幾分かの燃料が電極の加圧された部分に供給されるようになる。これによって、MEAの電気的作動性が改善できる。また、この発明のこの特徴によれば、電極膜アセンブリの他の部分に液体が通過するのを阻止する他の結合片も提供できる。

システム。 この発明の基本的なシステムを図9に示す。このシステムは、発明者らが認識した、燃料電池の出力をリサイクルするやり方に基づいている。燃料電池は、メタノールやメタノール誘導体、水を消費して、メタノールまたはメタノール誘導体、水、及びガスなどの出力生成物が発生する。メタノールは、消費される燃料を意味する。如何なる燃料電池システムでも、消費される量のメタノール燃料を運搬しなくてはならない。しかし、その反応は、等

量の水も必要とする。発明者らは、この反応で用いられる水をカソードから回収

しリサイクルさせることができることに気づいた。これによって、大量の水を運搬する必要性を回避できる。

乗り物から生成できる仕事量は、車両総重量（ペイロード）、すなわち乗り物とその搭載物の重量によって制限される。どの乗り物も、それが運搬しなくてはならない重量によってパワーに限界がある。重量が大きいと乗り物のパワーは制限され、そのため乗り物の効率が小さくなる。例えば、乗用車は、通常、20～30ガロン以上のガソリンを載せてはいない。これは、乗り物がタンクに再給油するまでに走れる距離と、燃料タンクを大きくすることで増える重量との間が最適な兼ね合いとなるようにいろいろなことから決められている。

乗り物のエンジニアは、快く許容できるペイロードがどれくらいかを決定する。発明者らは、このペイロードが水ではなく燃料で取られることを確保する技術について説明する。

この発明のシステムの特徴の一つは、水の殆どをリサイクルして、運搬する必要のある水の実質的な供給源を持たないように、水のバランスを維持することである。

全体システムが図9に示されている。メタノールタンク900は、純粋なメタノール（または、他のメタノールタイプの誘導体の燃料）を保存している。第1液体ポンプ902は、メタノールをバルブ904を経て循環タンク906にポンプ輸送する。水タンク908は、必要なところに水を供給する。この水は、ポンプ910によってバルブ912を通して再循環タンク906にポンプ輸送される。中央制御装置914は、この全体システムの総合的な作動をコントロールする。制御装置914はバルブ904と912の相対的な位置を

コントロールする。

メタノール濃度センサ916は、メタノール内かメタノールの非常に近くかいずれかの場所に取り付けることが好ましい。メタノールセンサ916は、循環タンク内のメタノール濃度を検出し、制御装置914がこの情報に基づいて更にこのシステムの作動をコントロールする。

循環タンクに入っている水性メタノールは、この制御システムによって1～2

Mに維持されている。したがって、ライン918内のメタノールも適当な濃度になっているべきである。ポンプ920はメタノールを、燃料フィルター922を通して膜電極スタック924にポンプ輸送する。ここで用いたスタックは、前述したものと同じスタックであればよい。スタック924から出る電氣的な出力926は、モータに送られて搭載荷重を動かすとともに、制御装置914や例えば圧縮装置930のような他の電氣的なシステムも作動させる。

またこのスタックは、圧縮装置930を通る取り込み空気932を用いて作動する。空気フィルター934は、スタックに入る前に空気を清浄化する。

このスタックの燃料出口は、二つの成分、すなわち水とメタノールを含んでいる。二つの成分をそれぞれ凝縮装置940及び942を用いて処理して水の温度を十分に低くすることによって、メタノールと水の両方を凝縮できる。ファン944は、この冷却を容易に行うために用いることができる。リサイクルされるメタノールと水は、両方とも循環タンクに戻される。メタノールスタックの出口からリサイクルされたメタノール946と、取り込み空気952からリサイクルされた空気と水は、循環タンク906に回収する。

液体技術者は、ガスをポンプ輸送することはエネルギー供給源の点から見ると非常に不経済であるが、これに対して液体をポンプ輸送することはそれほど費用がかさまないことを知っている。この発明のある面では、カソードに空気を加圧することが要求されるであろう。例えば、空気を20 p s iに加圧することが必要である可能性もある。しかしながら、ライン944上に出てきた空気（カソードで反応した後）は、高度に圧縮されている場合が殆どである。この出力空気944は、19 p s iに圧縮されているであろう。こうして出力空気944は、圧力駆動型タービン946に入る。このエキスパンダ装置は、圧力によって作動し、空気圧縮装置930を駆動するために用いられる。圧縮されたパワーをこのように再利用しないと、空気圧縮装置は、燃料電池によって生成した電力の20～30%を利用するかもしれない。

エキスパンダ装置の出力948は、空気と水の組合せを含んでいる。この水と空気は、分離し、950で排出空気が吐き出され、また回収された水は、循環タ

ンク 902 に戻される。過剰の水を抜く通水孔 954 も必要とされるであろう。この通水孔は、制御装置 914 によってコントロールされ、再還流されている水が多すぎる場合に、時々必要とされる。

センサ及び制御装置に代わる手段として、供給される燃料の量を測定してもよい。しかしながら、最近の燃料電池は、約 90℃ で作動するように企画されている。電気化学的な燃料電池の反応が、結局、適当な温度にまでその燃料電池を加熱させる。

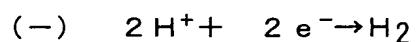
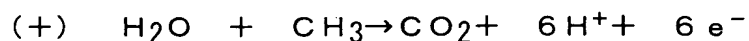
この発明は、メタノールセンサを用いて作動する。特に好ましいメタノールセンサは、上述した MEA 技術を利用している。上述したように、燃料電池は、アノードとカソードで構成される。アノード

ドは、メタノールを受け取る。カソードは、空気または酸素を受け取る。

このセンサは、図 10 に示された変形した燃料電池を用いる。Pt-Ru アノード 1002 は、ナフィオン電解質 1004 に接合しており、その電解質は Pt カソードに接合している。このカソードはアノードよりも大きい方が好ましく、例えばカソードの面積はアノードの 3 倍である。

カソード 1006 (及びアノード) は、メタノール溶液に浸漬される。したがって、カソード 1006 は、液体の中にあるために空気と反応することはできず、そのため基本的な燃料電池反応で起こるように  $H_2$  は  $H_2O$  になる反応は起こり得ない。電圧をこの燃料電池にかけると、起こる反応は変化し、例えば反転する。電流が発生する場合、アノードは直接メタノールと反応して  $CO_2$  を生成し、またカソードはプロトンの水素に変化させる。カソードが小さくてアノードが大きいと、プロトンを還元し、このメタノール電極の感受性をさらに高める。

したがって、この反応は、次の各式を含む。



定電圧が定電圧回路 1010 によってかけられる。電流計 1012 が電流を測定する。図 11 は、電流と溶液中のメタノール濃度の関係を示している。制御装置 1014 は、プロセスコントローラまたはマイクロプロセッサであればよく、



図 11 のプロットされた関係を用いて測定された電流に対応する最も近いメタノール濃度をルックアップする。

図 11 のプロットは、温度依存性が大きいようなので、熱電対を

温度補正に用いるとよい。

本

この発明のもう一つの重要な特徴は、自動車の環境でこのシステムを実際に使用することに関する。実用的に使用するには、ガスパンプのメタノール装置でメタノールを供給する必要があるであろう。メタノールをガスパンプから取り出す場合、炭化水素の不純物を含んでいるかもしれない。このような不純物があると、純度の高いメタノールを必要とするこの発明で記載されたシステムでは非常に危険である。したがって、この発明では燃料フィルターが用いられる。この燃料フィルターは、図 12 に図示されている。3 段階のフィルターは、合成の 25 M (Mobil) タイプか中性タイプのゼオライト結晶を含んでいる。通常ゼオライトは、モレキュラーシーブとして作用する。このゼオライト結晶は、メタノールを濾過してそこから何らかの炭化水素不純物を除去するために用いられる。これらのゼオライトは、3 ~ 10 オングストロームの範囲で層 1 から 3 へ徐々に異なる大きさの孔を持つ 3 つ以上の層からなる一セットの層構造を含んでいるとよい。

1      2      3      CH<sub>3</sub>OH、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>

層 1 は、通常は大きな直径の孔を持つゼオライト X、オフアライト、A であって、大きな分子を除去できる。層 2 で用いられているのは、モルデナイト、天然のゼオライトであって、n-パラフィン類、n-ブタン類、及び n-アルカン類を取り除ける。ゼオライト 3 A や 4 A は例えばプロパンやエタンのような小さな分子を層 3 で除去するために用いることができる。これは徐々に変化するモレキュラーシーブを形成すると好ましい。

#### 単極性のアプローチ。

燃料電池についての以前のアプローチでは、多くの燃料電池を直列に用いていた。燃料電池を直列に接続すると、出力電圧を加算でき、スタックの出力を高く

てより利用可能な電圧に増加させるように全体の電圧を高くすることが可能である。この発明の発明者らは、さらに、スタックにしていけないアプローチを用いて、すなわちこの発明者が単極性と名称を付けたアプローチを用いてある種の効果が得られることに気づいた。この単極性のアプローチは、他のすべての構成要素とは完全に分離した状態にそれぞれの膜電極アセンブリを維持している。この完全に分離したアプローチによれば、アセンブリのそれぞれの要素は、ずっと大きくできるとともに、より良好な効率を持てるようになる。それぞれの単極性の要素は、スタックに組み立ててもよい。この特徴による重要なことは、それぞれの膜電極アセンブリが別個に接続されていること、またその別個に接続された要素がスタックに組み立てられているのではなく、直列に接続されていることである。

単極性の発明の第 1 実施態様が図 13 に示されている。この態様は、電氣的な接続を形成するために接触力を必要としない燃料電池を形成するために用いることができる。膜 1300 は、ナフィオン膜であると好ましい。ナフィオン膜は、金属クロス片 1302、例えばスクリーンの末端を設けた中心領域を有している。金属クロスまたはスクリーン 1302 は、上述したタイプの適当な触媒で被覆されている。電流が運ぶタブ 1304 によって、生成した電圧は外部につながる。

プラスチック製または金属製のフローフィールド挿入部品 1306 は、適当な燃料材料を触媒被膜を施したクロスのそれぞれの側面

に導く。フローフィールド部材 1308 は、他方の側面に設けてもよい。

したがって、表面に触媒を設けた材料をナフィオンバックングに取り付け、それに向かって加圧することによって、電氣的には同じであるが機械的には異なる方法で燃料電池を形成できる。

図 14 は、この装置の断面図を示している。タブ 1304 は、電極領域 1400 に電流を流す。メタノールは、メタノールチャンバー 1402 に、すなわち膜の一方の側の密閉された領域に送られる。この密閉は、リング状密閉領域 1406 によって維持される。空気は、反対側で同様に密閉された空気チャンバー 14

08を通して膜の第2の側面に導かれる。これらの構成要素のそれぞれは、他のユニットとは無関係に、独立型のユニットとして作動する。これらの構成要素から発生する電流を直列に接続することによって、より高い電圧を提供できる。

この発明の第2の代替実施態様が図15に示されている。この態様は、チタンシート1502に沿った膜1500を用いている。チタンクロス1504は、チタンシートにスポット溶接されている。チタンクロス1504は、カソードとして機能し、白金で被覆されていてもよい。チタンクロス1506は、アノードとして機能し、適当な白金ルテニウムで被覆されていてもよい。

ガスケットと結合用リング1508は、膜とアノードとの間にチャンバー1510を形成する。同様に、もう一つのガスケットと結合用リング1510が膜とカソードとの間にチャンバーを形成する。

チタンシートは、チャンバーを維持するためにその表面に球状のシール1512を備えている。このチタンシートから発生する電圧は、電流の取り出し領域1514に結合している。

また、ビードシールを用いれば金属製ファスナーを利用できるようになるため、この態様ではリベットまたはファスナーを取り付ける場所も設けられている。この統合されたシステムは、特にチタンホイルを用いれば、きわめて薄くすることが可能である。

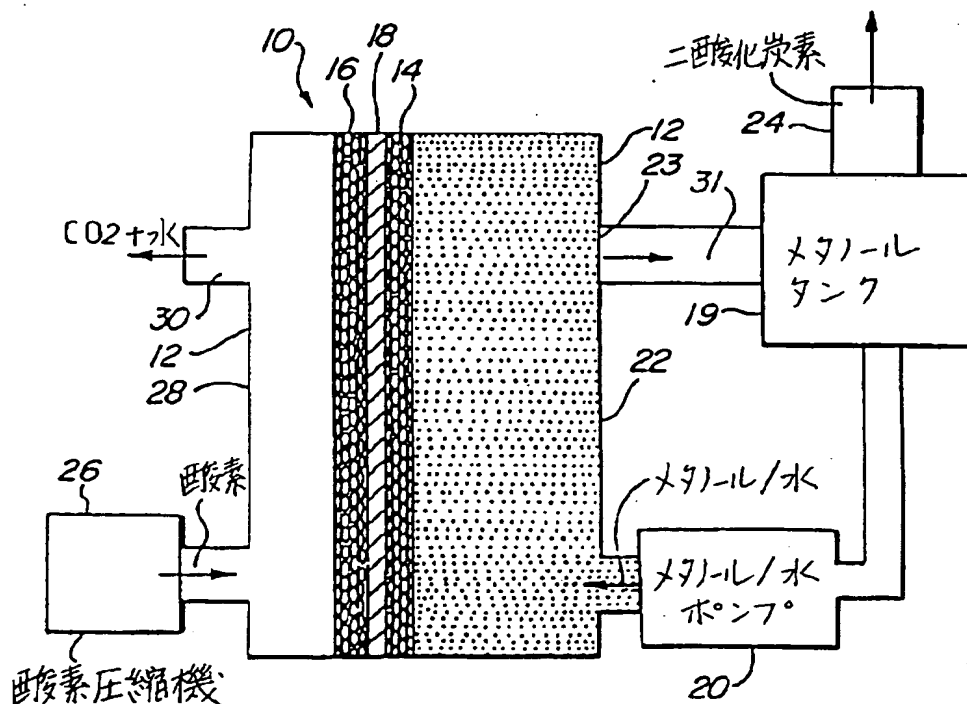
この実施態様は、図16で示された装置で用いることができる。図13または15に示されたこれらの二重電池モジュールのそれぞれには、カソードとアノードが設けられている。図16に示された構成要素は、二つのアノードが隣接するように組み立てられており、互いに向いあう電池1602及び1604が作り上げられている。フローフィールド1606は、アノード1602と1604との間に形成される。このフローフィールドは、それらの間を流れる空気を含んでいなくてはならない。同様に、二つの隣接するカソードは互いに向いあっていて、フローフィールド1608がそれらの間に形成され、そこで適当な空気の流れが生じている。

図17は、これらの電池が用いられる方法についての拡大図である。フロー

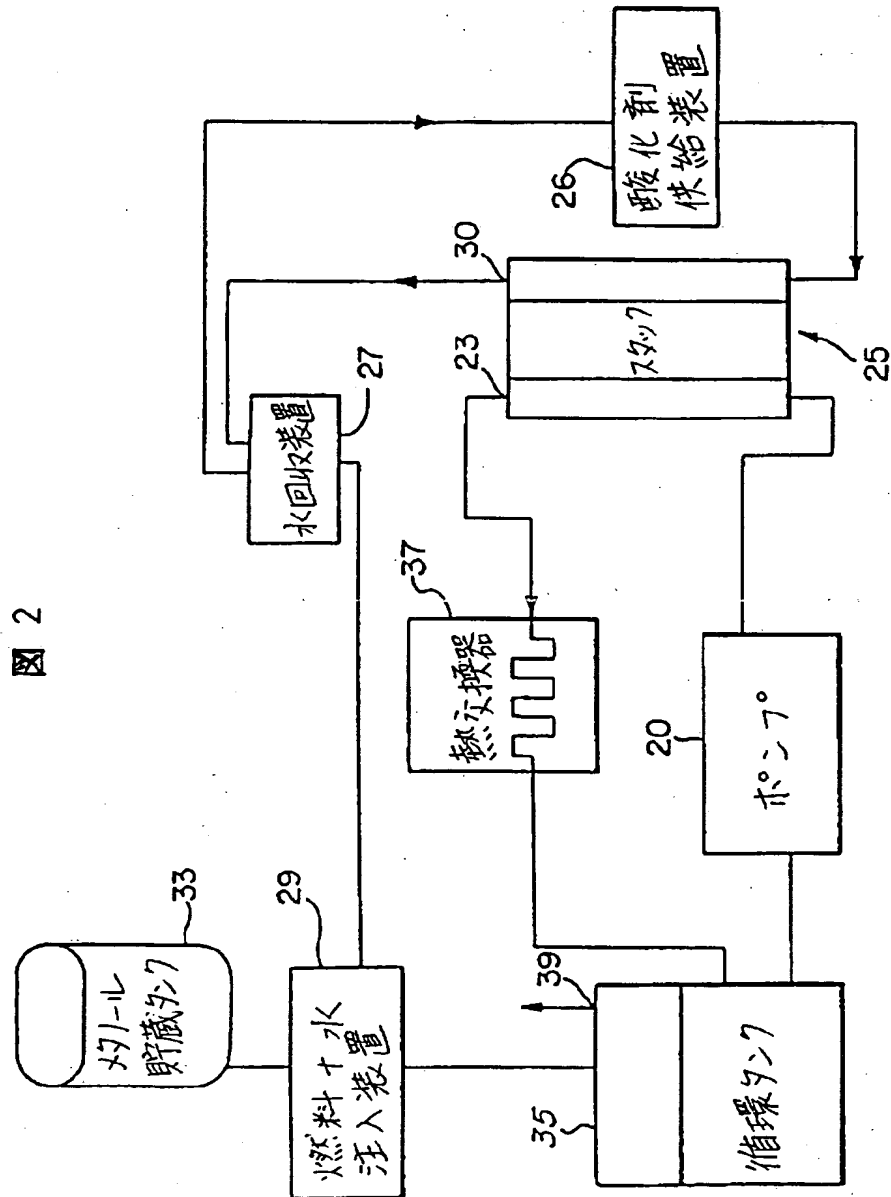
ほんの少数の実施態様のみを上記に詳細に説明したが、当業者はこの教示範囲から逸脱することなく、好ましい実施態様に種々の改

そのような改変の全ては、次の請求の範囲に包含されると解釈される。

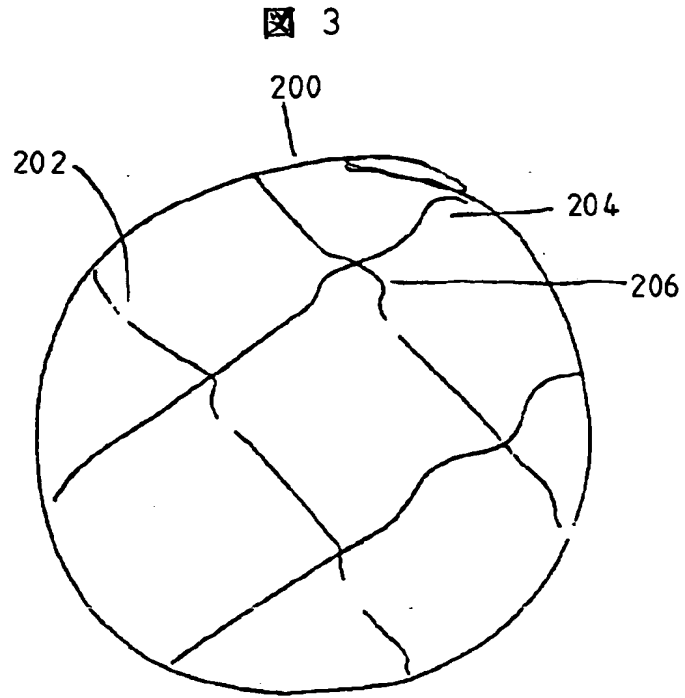
**☒ 1**



【図2】

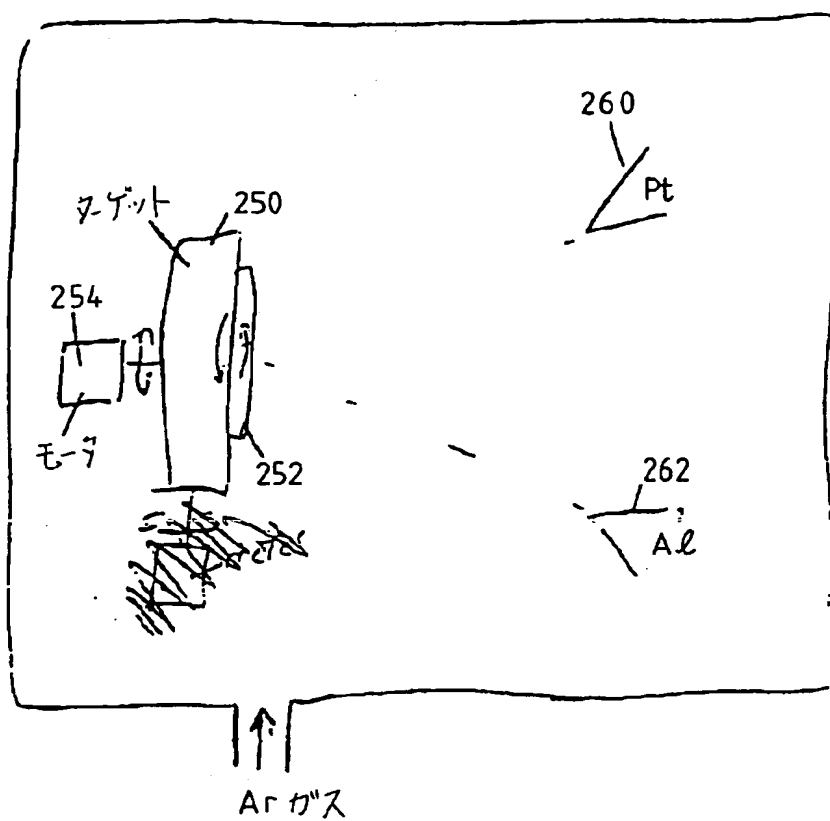


【図3】



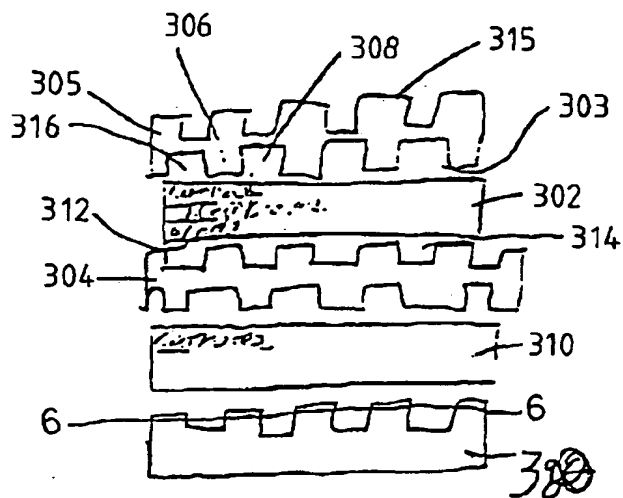
【図4】

図 4



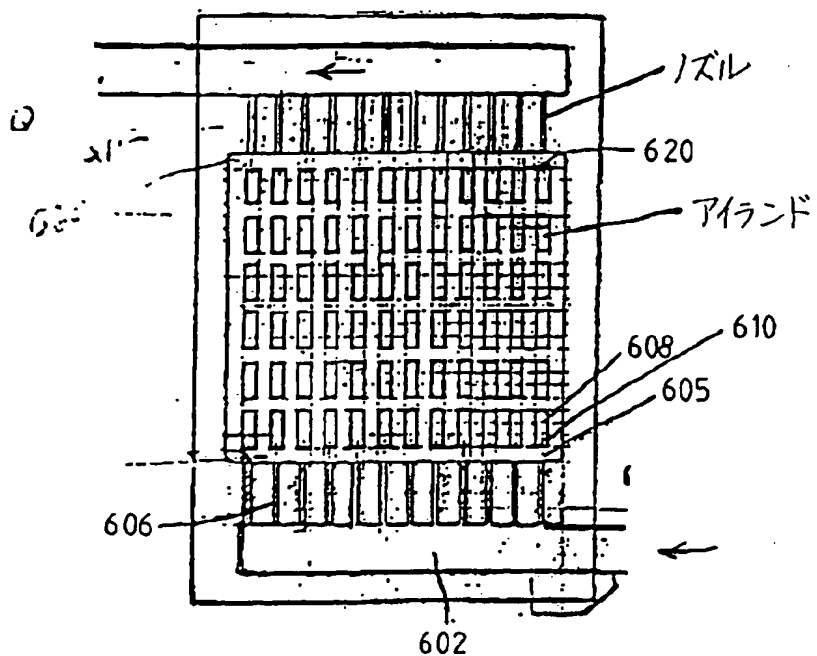
【図5】

図 5



【図6】

図 6

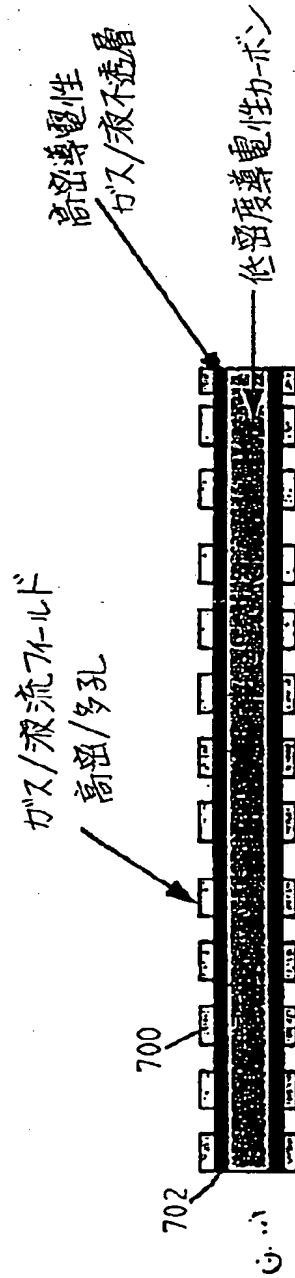




【図7】

図7

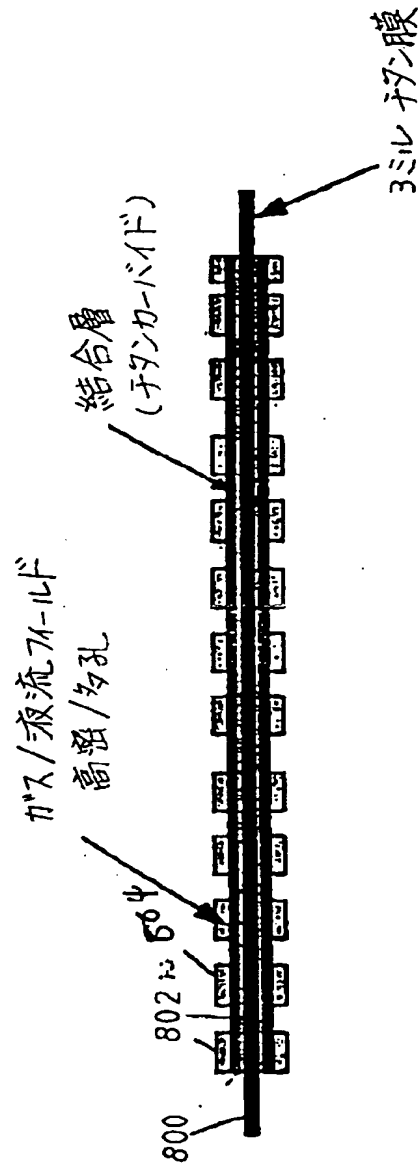
直接型メタノール燃料電池用バイアートの要件



【図8】

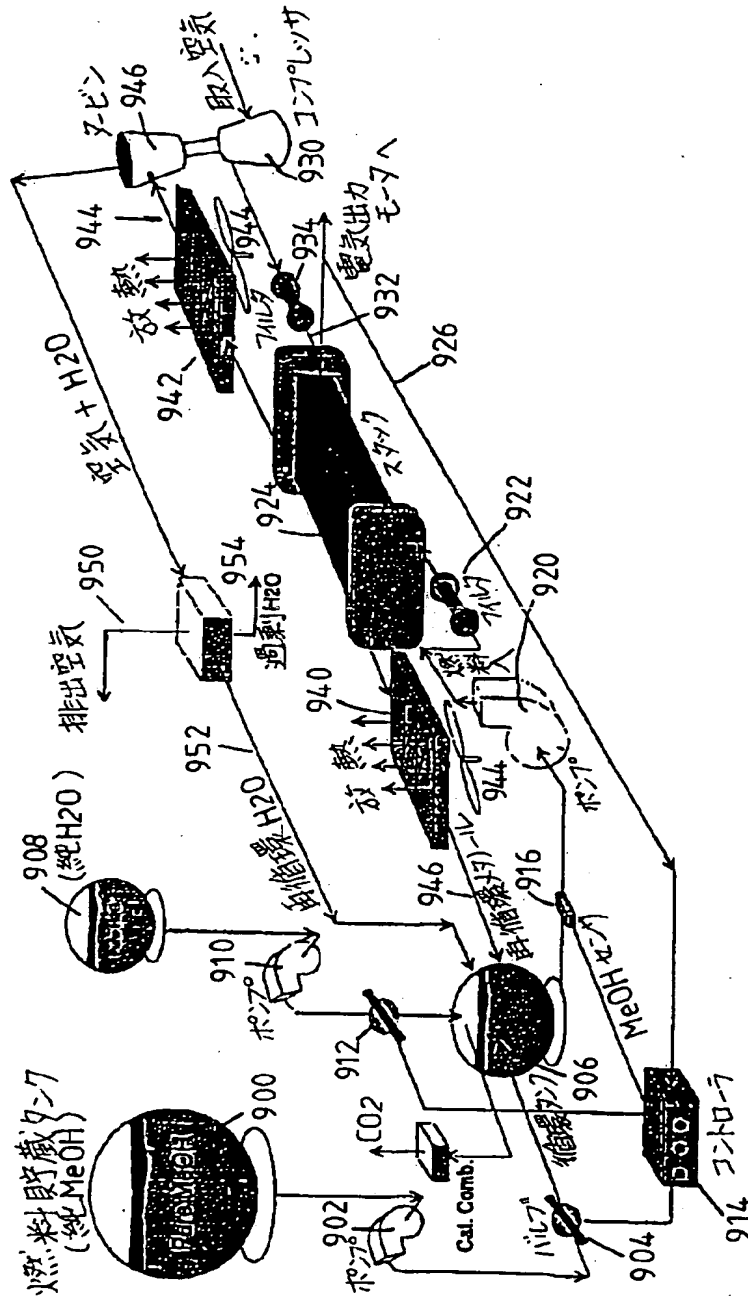
図8

燃料電池用層型タン/カーボ超薄バイフレートの概念



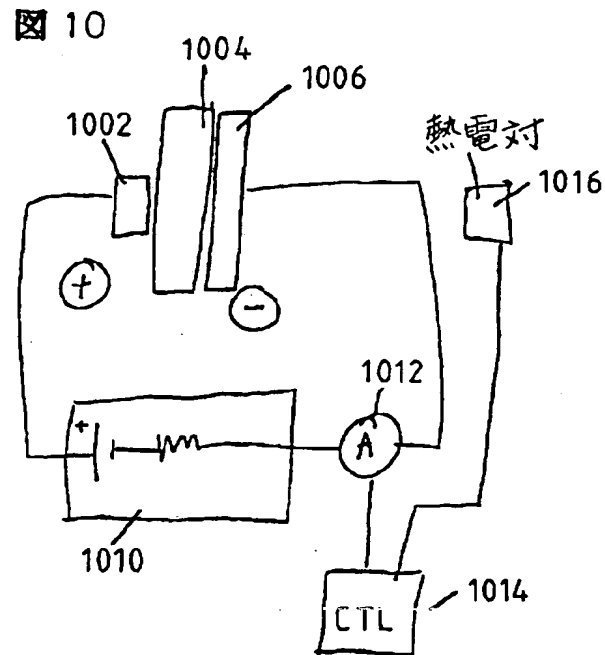
【図9】

図 9



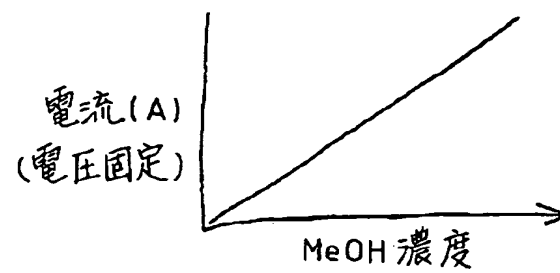
直接型メタノール液供給式燃料電池

【図 10】



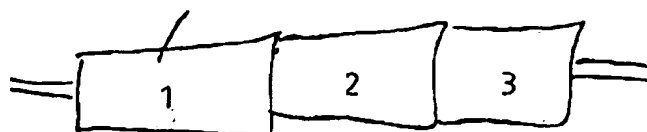
【図 11】

図 11



【図 12】

図 12



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/19731

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(6) : H01M 4/92, 8/10<br>US CL : 429/30, 42; 502/101<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |
|---|---|--|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>U.S. : 429/30, 39, 42; 427/115; 502/101<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>ORBIT Derwent World Patent Index<br>Search Terms: pt, platinum, ru, ruthenium, IO3-e04b/mc (Derwent Manual Code for fuel cell electrodes)   |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages        | Relevant to claim No.  |
| X   | US 5,225,391 A (STONEHART et al) 06 July 1993, col. 2, lines 7-25.                        | 11-14  |
| X   | US 5,294,580 A (DUFNER) 15 March 1994, col. 2, lines 15-48.                               | 11-14  |
| X   | US 5,013,618 A (LUCZAK) 07 May 1991, col. 2, lines 13-39.                                 | 11-14  |
| X   | US 4,350,608 A (GESTAUT) 21 September 1982, col. 6, lines 11-21, col. 9, lines 8-11.      | 15-17  |
| X   | US 5,294,232 A (SAKAIRI et al) 15 March 1994, col. 4, lines 12-29.                        | 32-34  |
| X   | US 4,766,043 A (SHIROGAMI et al) 23 August 1988, fig. 2, col. 3, line 67-col. 4, line 16. | 37-40  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"Z" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>10 MARCH 1997  |   | Date of mailing of the international search report<br>25 APR 1997        |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Commissioner of Patents and Trademarks<br>Box PCT<br>Washington, D.C. 20231<br>Facsimile No. (703) 305-3230   |   | Authorized officer<br>STEPHEN J. KALAFUT<br>Telephone No. (703) 308-0433 |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/19731

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A   | US 4,395,322 A (HARRIS) 26 July 1983, col. 1, lines 34-46.                         | 29-31                 |
| A   | US 5,415,888 A (BANERJEE et al) 16 May 1995, col. 4, lines 36-58.                  | 18-28                 |
| A, P  | US 5,561,000 A (DIRVEN et al) 01 October 1996, col. 2, lines 45-60.                | 18-28                 |
| X   | JP 2-51,865 A (MATSUSHITA) 21 February 1990, abstract, lines 1-8.                  | 1-2                   |

## フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S Z, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, G E, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, P L, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN

(72) 発明者 フランク, ハーベイ エイ.  
アメリカ合衆国 91316 カリフォルニア  
州 エンシーノ ニューキャッスルアベニ  
ュー 5328 ナンバー33

(72) 発明者 ナラーヤナン, セハリブラム アール.  
アメリカ合衆国 91001 カリフォルニア  
州 アルタディーナ イーストワペロスト  
リート 212

(72) 発明者 チュン, ウィリアム  
アメリカ合衆国 90031 カリフォルニア  
州 ロサンゼルス オロスストリート  
2206

(72) 発明者 ジェフリーズナカムラ, バーバラ  
アメリカ合衆国 91108 カリフォルニア  
州 サンマリノ ミラソルドライブ 1420

(72) 発明者 キンドラー, アンドルー  
アメリカ合衆国 91108 カリフォルニア  
州 サンマリノ プリマスロード 616

(72) 発明者 ハルパート, ジェラルド  
アメリカ合衆国 91106 カリフォルニア  
州 パサデナ イーストカリフォルニアブ  
ルパート 1000 ナンバー304